

**Electrooptical liquid crystal syst m**


Patent Number: ☐ US5871665  
Publication date: 1999-02-16  
Inventor(s): TILLIN MARTIN DAVID (GB); NOLAN PATRICK (GB); COATES DAVID (GB); GOULDING MARK JOHN (GB); GREENFIELD SIMON (GB); PARRI OWAIN LLYR (GB)  
Applicant(s): MERCK PATENT GMBH (DE)  
Requested Patent: ☐ WO9322397  
Application Number: US19930081280 19930625  
Priority Number (s): EP19920107137 19920427; WO1993EP00989 19930423  
IPC Classification: C09K19/52; C09K19/34; G02F1/133  
EC Classification: C09K19/12, C09K19/14, C09K19/20A, C09K19/32D, C09K19/34B1, C09K19/34B2C5, C09K19/54A3, C09K19/38  
Equivalents: DE69325555D, JP6507987T

---

**Abstract**

---

PCT No. PCT/EP93/00989 Sec. 371 Date Jun. 25, 1993 Sec. 102(e) Date Jun. 25, 1993 PCT Filed Apr. 23, 1993 PCT Pub. No. WO93/22397 PCT Pub. Date Nov. 11, 1993 An electrooptical system is disclosed in which a PDLC film is positioned between 2 electrode layers. The PDLC film contains a liquid crystal mixture forming microdroplets in an optically isotropic, transparent polymer matrix. The liquid crystal mixture

comprises one or more compounds of formula I  I wherein R, A1, A2, Z1, Z2, X1, X2, Q, Y and n as herein defined, and one or more reactive liquid crystalline compounds. The PDLC film exhibits improved switching times, especially at low temperatures.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

特表平6-507987

第6部門第2区分

(43)公表日 平成6年(1994)9月8日

(51)Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
G 0 2 F 1/1333		9017-2K	
C 0 9 K 19/12		9279-4H	
19/14		9279-4H	
19/20		9279-4H	
19/32		9279-4H	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 33 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平5-518891  
 (86)(22)出願日 平成5年(1993)4月23日  
 (85)翻訳文提出日 平成5年(1993)12月27日  
 (86)国際出願番号 PCT/EP93/00989  
 (87)国際公開番号 WO93/22397  
 (87)国際公開日 平成5年(1993)11月11日  
 (31)優先権主張番号 92107137.9  
 (32)優先日 1992年4月27日  
 (33)優先権主張国 欧州特許機構 (EP)  
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), JP, US

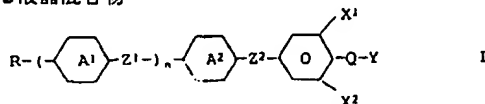
(71)出願人 メルク パテント ゲゼルシャフト ミット  
 ベシュレンクテル ハフツング  
 ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム  
 シュタット フランクフルター シュトラ  
 ーセ 250  
 (72)発明者 コウツ, デヴィッド  
 イギリス国 ビーエイチ12 3エスダブリ  
 ュ ドーセット ウィムボーン マーリー  
 ソブウィス クレセント 87  
 (74)代理人 弁理士 若林 忠

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気光学液晶システム

## (57)【要約】

本発明は電気光学液晶システムに関し、・このシステムは光学的に等方性の、透明なポリマーマトリックスの中でマイクロ液滴を形成している液晶混合物から成るPDLCを2層の電極層の間に含有しており、・このシステムでは液晶混合物の屈折率の一がポリマーマトリックスの屈折率にマッチしており、・入射光の分極とは実質的に独立した電氣的にスイッチできる透明性を有しており、・1種又はそれ以上のモノマー、オリゴマーおよび/またはプレポリマーおよび光開始剤から成り、しかも光ラジカルによって硬化しているPDLCフィルムの前駆体および・1種またはそれ以上の式Iの化合物から成る液晶混合物



この式においてはZ<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>はおたがいに独立しており、単結合、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -COO-, -OCO-, あるいは-C≡C-であり、 $\text{A}^1$  および  $\text{A}^2$  はたがいに独立であり、トランス-1, 4-シクロヘキシ

レン、1, 4フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、3-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレンあるいは3, 5-ジフルオロ-1, 4-フェニレンおよびこれらの $\text{A}^1$  および  $\text{A}^2$  のうちのいずれかはピリミジン-2, 5-ジイル、ピリジン-2, 5-ジイルあるいはトランス-1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイルであり、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>はおたがいに独立であり、水素あるいは弗素であり、QはCF<sub>2</sub>、OCF<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>あるいは単結合であり、Yは水素、弗素、塩素あるいはCNであり、nは0、1、あるいは2であり、Rは13個の炭素原子までのアルキル基であり、そのなかでは1個または2個の隣り合っていないCH<sub>2</sub>グループが-O-および/または-CH=CH-で置換されていることもあり、その特徴とするところは液晶混合物が更に1種またはそれ以上の反応性の液晶性の化合物を改善されたスイッチングタイム特に、低温での改善されたスイッチングタイムを得るために含有していることである。

## 請求の範囲

請求項1 電気光学液晶システム、

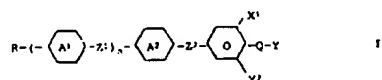
・このシステムは光学的に等方性の、透明なポリマーマトリックスの中でマイクロ液滴を形成している液晶混合物から成るPDL Cフィルムを2層の電極層の間に含有しており、

・このシステムでは液晶混合物の屈折率の一がポリマーマトリックスの屈折率にマッチしており、

・入射光の偏光とは実質的に独立した電氣的にスイッチできる透明性を有しており、

・1種又はそれ以上のモノマー、オリグマーおよび／またはプレポリマーおよび光開始剤から成り、しかも光ラジカルによって硬化しているPDL Cフィルムの前駆体および

・1種またはそれ以上の式Iの化合物から成る液晶混合物



Rは13個までの炭素原子のアルキル基であり、そのなかでは1個または2個の隣り合っていないCH<sub>2</sub>。グループが-O-および／または-CH=CH-で置換されていることもあり、

その特徴とするところは液晶混合物が更に1種またはそれ以上の反応性の液晶性の化合物を改善されたスイッチングタイム特に、低温での改善されたスイッチングタイムを得るために含有していることである。

請求項2 請求項2による少なくとも1種の反応性のある液晶性の化合物を含有している請求項1による電気光学システム。

請求項3 反応性のある液晶性の化合物あるいは化合物などの量比が液晶性の混合物の量に対して0.01-5重量%になっている請求項1あるいは2による電気光学システム。

請求項4 液晶混合物が請求項1によるSFM化合物に基いている請求項1-3によるアクティブにアドレスされている電気光学システム。

ただしこの式においては

Z<sup>1</sup> および Z<sup>2</sup> はおたがいに独立しており、単結合、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -COO-, -OCO-, あるいは-C≡C-であり、

$\text{A}^1$  および  $\text{A}^2$  はたがいに独立であり、トランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、3-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレンあるいは3, 5-ジフルオロ-1, 4-フェニレンおよびこれらの  $\text{A}^1$  および  $\text{A}^2$  のうちのいずれかはビリジン-2, 5-ワイル、ビリジン-2, 5-ワイルあるいはトランス-1, 3-ジオキサン-2, 5-ワイルであり、

X<sup>1</sup> 及び X<sup>2</sup> はおたがいに独立であり、水素あるいは弗素であり、

QはCF<sub>2</sub>、OCF<sub>2</sub>、C≡F、OC≡F、あるいは単結合であり、

Yは水素、弗素、塩素あるいはCNであり、

nは0、1、あるいは2であり、

請求項5 液晶混合物が少なくとも8種の化合物を含有しておりおよび／または3種および4種化合物の2種化合物に対する比が0.18より少なくないことと云う条件付きで液晶混合物がカーボニトリルに基いている請求項1-3による電気光学システム。

請求項6 以下のa)、b)およびc)から成るPDL Cフィルムの前駆体

a) PDL Cフィルムの光ラジカル的に硬化可能な前駆体

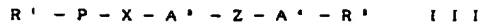
b) 1種またはそれ以上の式Iの化合物から成る液晶性の混合物および

c) 1種またはそれ以上の反応性のある液晶性の化合物。

請求項7 場合によっては透明な溶液を作製するために加熱した請求項5の前駆体を電極層付きの2基体間にキャピラリー充填し、前駆体を硬化するために適当な波長の光でその後に照射することあるいは前駆体の場合によってはその後に硬化する電極層付きの基体上にコーティングすること、および電極付きの他の基体が硬化したフィルムに付着していること、あるいは硬化したフィルムを基体から除去し、しかも電極付きの他の基体間に配置することを特徴とする本発明による

電気光学システムを製造する方法。

請求項 8 式 I の反応性のある液晶性化合物、



この式においては

$R^1$  は  $\text{CH}_3$ 、 $=\text{CW}-\text{COO}-$ 、 $\text{HWC}-\text{C}-$ 、 $\text{HWN}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$  あるいは  $\text{HS}-\text{CH}_2-$  ( $\text{CH}_2$ )、 $-\text{COO}-$  であって、 $W$  は  $\text{H}$ 、塩素、炭素原子 1-5 個のアルキルであり、 $m$  は 1-7 であり、

$P$  は 1 2 個迄の炭素を持つアルキレンであり、しかも 1 個あるいはそれ以上の非隣接の  $\text{CH}_2$  基が  $-\text{O}-$  で置換されている可能性もあり、

$X$  は  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$  あるいは単結合であり、

$R^2$  は置換していないあるいはハロゲンで一置換あるいは多置換している炭素数 1-5 個までのアルキル基であり、この基の中の 1 個またはそれ以上の  $\text{CH}_2$  グループが  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$  あるいは  $-\text{O}-\text{COO}-\text{O}-$  で置換していることも可能であり、

#### 明 細 書

##### 電気光学液晶システム

本発明は電気光学液晶システムに関し、

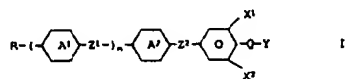
・このシステムは光学的に等方性の、透明なポリマーマトリックスの中でマイクロ液滴を形成している液晶混合物から成る PDL C フィルムを 2 層の電極層の間に含有しており、

・このシステムでは液晶混合物の屈折率の 1 がポリマーマトリックスの屈折率にマッチしており、

・入射光の偏光とは実質的に独立した電気的にスイッチできる透明性を有しており、

・1 種又はそれ以上のモノマー、オリゴマーおよび/またはプレポリマーおよび光開始剤から成り、しかも光ラジカルによって硬化している PDL C フィルムの前駆体および

・1 種またはそれ以上の式 I の化合物から成る液晶混合物

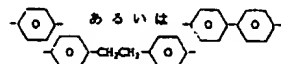
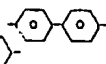


ただしこの式においては

$Z^1$  および  $Z^2$  はおたがいに独立しており、単結合、

各々の場合おたがいに独立であり、ただし炭素原子がおたがいに直接結合してなく、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、あるいは  $R^1$  が  $R^1-Q-X$  に示した意味を有する様な方法で置換されていることも可能であり、



$A^*$  は置換されていないあるいは 1 ないし 4 個のハロゲンで置換されている 1, 4-フェニレンあるいはナフタレン-2, 6-ジイル基であり、

$A^*$  は (a)  あるいは  であり、

(a) および (b) の中の 1, 4-フェニレン基は  $\text{CN}$  あるいはハロゲンで置換されている可能性もあり、しかも (a) および (b) 中の 1, 4-フェニレングループの 1 が 1 あるいは 2 個の  $\text{CH}_2$  グループが  $\text{N}$  で置換されているような 1, 4-フェニレンで置換されていることも可能であって、

$Z$  は  $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、あるいは単結合である、

$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、あるいは  $-\text{C}=\text{C}-$  であり、

$A^1$  および  $A^2$  はおたがいに独立であり、トランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、3-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレンあるいは 3, 5-ジフルオロ-1, 4-フェニレンおよびこれらの  および  のうちのいずれかはピリジン-2, 5-ジイル、ピリジン-2, 5-ジイルあるいはトランス-1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイルであり、

$X^1$  及び  $X^2$  はおたがいに独立であり、水素あるいは炭素であり、

$Q$  は  $\text{CF}_3$ 、 $\text{OCF}_3$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5$ 、 $\text{OC}_6\text{F}_5$ 、あるいは単結合であり、

$Y$  は水素、炭素、塩素あるいは  $\text{CN}$  であり、

$n$  は 0、1、あるいは 2 であり、

$R$  は 1-3 個までの炭素原子までのアルキル基であり、



そのなかでは1個または2個の隣り合っていないCH<sub>2</sub>グループが-O-および/または-CH=CH-で置換されていることもある。

例えばUS 4,688,900、分子性結晶液晶非線形光学(Mol. Cryst. Liq. Cryst. Nonlin. Optic), 157, 1988, 427-441, WO89/06264およびEP 0,272,585にPDL C(ポリマー分散液晶)フィルムの製造が記載されている。いわゆるPIPS(重合誘導相分離)技術では液晶混合物は先ず均一にマトリックス形成素材のモノマーとおよび/またはオリゴマーと混合される。相分離はその後に重合によって誘導される。分離はさらにTIPS(温度誘導相分離)とSIPS(溶媒誘導相分離)間で行われなければならない(Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt. 157 (1988) 427)。両者ともPDL Cフィルム製造のための方法である。

その製造方法は良好な電気光学特性を持つシステムを得るために極めて注意深く制御しなければならない。F. G. ヤマギシ(Yamagishi)等はSPIE1080巻、液晶化学、物理および応用(Liquid Crystal Chemistry, Physics and Applications)。

るような方法で選択されている。電極に全く電圧が印加されていないならば、微小液滴中の液晶分子がゆがんだ配列をとり、さらに入射光がポリマー相と液晶相の間の相境界において散乱される。

電圧を掛けると液晶分子は電場に平行に、透過光のEベクトルに垂直な方向に配列する。垂直の入射光(視角 $\theta = 0^\circ$ )は光学等方媒体を観察し、しかも透明に現われる。

偏光子はPDL Cシステムを操作するために要求されなく、その結果としてこれらのシステムは高い透過率を持っている。アクティブマトリックスアドレッシング付きのPDL Cシステムはこれらの好ましい透過特性に基いて、特に投影用途に提案されているが、さらに加えて高度情報内容を有するディスプレイおよびその他の応用にも提案されている。

PDL Cシステムを製造するために使用している液晶混合物は広範囲の要求に合致しなければならない。液晶混合物の屈折率の一方がポリマーマトリックスの屈折率にマッチするように液晶混合物の屈折率の一方が選択されている。ここに使用している用語「屈折率のマッチング」は $n_o$ (液晶混合物の他の屈折率でも同様に)

1989 24頁で「スイスチーズ」形態および「ポリマーボール」形態の間を区別している。後者では、ポリマーマトリックスは小さなポリマー粒子、あるいはお互いに結合しているあるいは没入している「ボール」から成り立っており、一方スイスチーズシステムでは、ポリマーマトリックスは連続的であり、よく定義された、液晶を含有する多かれ少なかれ球形の欠損を示している。スイスチーズ形態が可逆的な電気光学特性を示すので、好ましいが、一方ポリマーボールシステムは最初のランと第2のランを比較した場合に、一般的には電気光学特性曲線の急激な破壊に導くような明白なヒステリシスを示す。

ヤマギシ等によると(上記引用文中)、スイスチーズ形態は重合反応がステップメカニズムで進行する場合には促進され、WO 89/06264においては、ステップメカニズムはポリマーマトリックスの前駆体が多官能性のアクリルレートおよび多官能性のメルカプタンから成り立っている場合には好ましいことが指摘されている。

PDL Cフィルムでは、液晶混合物の屈折率の一つ、通常常光線屈折率と呼ばれている $n_o$ はこれが多かれ少なかれポリマーマトリックスの屈折率 $n$ に一致す

る $n$ の場合のみならず、 $n_o$ (液晶混合物の他の屈折率でも同様に) $< n$ の場合をカバーしており、これは時にはオフ軸かすみを減少させるように、さらに例えば、EP 0,409,442に記載されているように視角を拡大するように選択されている。

液晶混合物は好ましくは正の誘電異方性を持っているが、誘電的には負の液晶混合物(例えば、WO 91/01511参照)の使用、あるいは2周波数液晶混合物の使用(例えば、N. A. バーズ(Vaze)等、応用物理学雑誌(J. Appl. Phys.) 65, 1989, 5043)も議論されている。

更に、液晶混合物は高い透明点、広範囲のネマチック範囲を持っており、低温までスメクチック相を持てはならず、高い安定性、特殊な用途に関して最適化しうる光学異方性 $\Delta n$ および流動粘性 $\eta$ および高い電気異方性に優れていなければならない。

一連のマトリックス素材および重合工程が今迄にPDL Cシステムを製造するために提案されている。PIPS, SIPSおよびTIPS技術はもっと詳細にMol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Optics 157, 1988 427に記載されている。Mol.

Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Optics 157  
1988 427に記載されているPDLシステムはエポキシフィルムに基いており、一方EP 0, 272, 585ではアクリレートシステムが示されている。WO 89/06264のPDLシステムは多官能性のアクリレートおよび多官能性のチオールに基いており、Y. ヒライ (Hirai) などはSPIE 1257巻、液晶ディスプレイおよび応用 (Liquid Crystals Displays and Applications) 1990、その2頁にはPDLシステムを記載し、しかもそのPDLシステムのポリマーマトリックスの前駆体がモノマーおよびオリゴマーに基いている。さらに妥当なマトリックス素材は例えば、US 3,935,337, WO 91/13126およびその他の文献に記載されている。

PDLフィルムを含有している電気光学システムはパッシブにも、アクティブにもアドレスすることが出来る。例えば画像点に組み込まれているTFETトランジスタのような非線形アドレッシング素子を持つアクティブマトリックスを使用したアクティブ駆動方式は特に高度情報内容を有するディスプレイには有用である。

PDLシステムがアクティブマトリックスによってア

ックスを形成するために使用されたポリマーのモノマー、オリゴマーおよび/またはプレポリマーとは十分な混和性を有することであり、特にマイクロ液滴マトリックスシステム内でPIPS技術の使用を限定していることである。

その他の不利な点は特に液晶混合物あるいは液晶混合物の個々の成分が多くの場合に硬化済みのマトリックスを形成するポリマー中に過剰に高いおよび/またはかなりの温度依存性のある溶解度で傑出していることである。例えば、1種あるいは数種の成分の溶解度あるいは溶解度の温度依存性が残余の成分のこれらの特性と全く異なっているならば、混合物の物理特性および特に屈折率 $n$ 、および $n_o$ の物理特性が大幅に影響を受けることが起り、このことが $n_e$ あるいは $n_o$ あるいは液晶混合物の他の屈折率を $n_e$ に対して調整することを攪乱し、その結果システムの光学特性の破壊を引き起こすことになる。EP 0,357,234に記載されている「ブリーディング」は硬化済みポリマー中の液晶混合物の高い溶解度によって歓迎されており、この特許によると液晶微小液滴の少なくとも一部はマトリックスフィルムが機械的なストレスを受けたならば、フィルム表面にあるいはマトリックスの中に液晶の拡散をともなって溶解する傾向を持っていることである。

ドレスされたときには、更に遠くまで見通した考え方が現在ここにリストされた要求条件に追加され、この要求条件は硬化済みのポリマーによって達成されなければならない。液晶混合物はマイクロ液滴の中に含まれている。このことは各画像点が特別なアクティブ非線形素子に関しては容量性の負荷を代表しているという事実に関係しており、この特殊なアクティブ非線形素子はアドレッシングサイクルのリズムで充電されている。このサイクルでは、アドレスされた画像点に印加されている電圧は画像点が再び次のアドレッシングサイクルにおいて充電されるまで、少しだけ下降することは極めて重要である。画像点に印加された電圧の降下の定量的な測定はいわゆる保持率(HR)であり、この保持率はアドレスされていない状態中の画像点を越えた電圧降下と印加された電圧との比として定義されている。HRを求める方法は、例えばB. リーガー (Rieger) 等の液晶のフライブルク (Freiburg) 作業部会 (Freiburger Arbeitsgruppe Flüssigkristalle) の会議報告 (液晶に関するフライブルクシンポジウム) フライブルク、1989年に記載されている。低いあるいは比較的低いHRを有する電気光学システムは不十分なコントラストを示す。

その他の真剣な問題は液晶混合物が仕々にしてマトリ

請求項1の前文による電気光学システムの極めて重要な電気光学パラメータはスイッチング電圧とスイッチングタイムである。開電圧 $V_{on}$ は通常は10%の透過を20℃の温度でおよび視角 $\theta = 0^\circ$ で観測したその電圧 $V_{on,0,0}$ として定義されており、他方飽和電圧はマキシマム透過を20℃の温度でおよび視角 $0^\circ$ で観測したその最低電圧である。スイッチングオンタイム $t_{on}$ は通常は飽和電圧を印加したときに、マキシマム透過の0%から90%にまで上昇するのに必要とする時間と報告されており、他方 $t_{off}$ は電圧をスイッチオフしたときに100%から10%にまで透過が低下するのに必要とする時間である。

US 4,673,255では一方ではマイクロ液滴の平均サイズと他方ではシステムのスイッチング電圧およびスイッチング時間の間に相関関係が存在することが示されている。一般的には、比較的小さいマイクロ液滴は比較的高いスイッチング電圧、しかし比較的低いスイッチング時間の原因になり、その逆も又然である。

平均の液滴サイズに影響を及ぼす実験的な方法は例えば、US 4,673,255およびJ. L. ウェスト (West) Mol. Cryst. liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt. 157, 19

88, 427に記載されている。US 4, 673, 255では、0.1 $\mu$ mと8 $\mu$ mの間の平均の隙直径が示されており、他方、例えばガラス製の単一体に基づくマトリックスは15オングストロームおよび2,000オングストローム間の直径を有する細孔を持っている。PNシステムのネットワークの網目広さについては、EP 0, 313, 053では0.5および2 $\mu$ m間の好ましい範囲が示されている。

スイッチング電圧はしかしながら種々の理由（電力消費、操作の安全性、マイクロエレクトロニクスの通常のモジュールとの適合性）から余りにも高く選択してはならない。

他方、高いスイッチング時間は一般的には容認されなく、このことはディスプレイ利用の場合に明らかになり、しかし多くのその他の利用ではこのことは真実である。低いスイッチングタイムはより低い温度でしばしば要求され、前文によるシステムも屋外の利用にも議論されているからである。

使用した液晶混合物およびポリマーシステムに関してPDLシステムを最適化するために、今迄に多くの努力が行われたことは真実である。しかしながら、他

本発明の目的は使用されるポリマーのモノマー、オリゴマーおよび／またはプレポリマーおよび液晶混合物を含有するこのタイプのPDLシステム及びこれらのPDLシステムの前駆体を提供することにある。本発明の他の目的は以下の詳細な記載から当業者には直ちに明らかである。

低スイッチングタイムを特徴とするPDLシステムは1種またはそれ以上の反応性のある液晶性の化合物をその液晶混合物に添加するならば得られることが見出された。

本発明は従って電気光学液晶システムに関し、

- ・このシステムは光学的に等方性の、透明なポリマーマトリックスの中でマイクロ液滴を形成している液晶混合物から成るPDLフィルムを2層の電極層の間に含有しており、
- ・このシステムでは液晶混合物の屈折率の1がポリマーマトリックスの屈折率にマッチしており、
- ・入射光の偏光とは実質的に独立した電気的にスイッチできる透明性を有しており、
- ・1種又はそれ以上のモノマー、オリゴマーおよび／またはプレポリマーおよび光開始剤から成り、しかも

方では、低いスイッチングタイム、特に低温において特徴を有し、同時にスイッチング電圧の有利な値に特徴を有するPDLフィルムをいかにして実用化するかという問題が尚残った問題である。現在までにスイッチング電圧およびスイッチングタイムを目的とする利用面で多かれ少なかれおたがいに独立して調整できる方法は未知である。

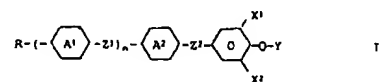
さらにアクティブマトリクスアドレスングを有するPDLシステムの極く僅かの検討が文献中に発見され、以下の3点を有する電気光学システムを提供するためのいかなる概念も今迄には提案されていない。

- ・高いHRおよびHRの低い温度依存性
- ・スイッチング電圧の有利な値および
- ・低いスイッチングタイム、特に低温における低いスイッチングタイム。

当然のこととして、上述の要求条件を大幅に満足させてしかもスイッチング電圧の有利な値および、特に低温において特に低いスイッチングタイムを示すPDLシステムのための高い要求が存在している。さらに、低いスイッチングタイムに加えて高いHRおよびHRの低い温度依存性を示すアクティブアドレスされたPDLシステムのための高い要求も存在している。

光ラジカルによって硬化しているPDLフィルムの前駆体および

- ・1種またはそれ以上の式Iの化合物から成る液晶混合物



ただしこの式においては

Z<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>はおたがいに独立しており、単結合、-CH<sub>2</sub>、CH=、-COO-、-OCO-、あるいは-C=C-であり、

$\text{A}^1$  および  $\text{A}^2$  はたがいに独立であり、トランス-1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、3-フルオロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレンあるいは3,5-ジフルオロ-1,4-フェニレンおよびこれらの  $\text{A}^1$  および  $\text{A}^2$  のうちのいずれかはピリジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイルあるいはトランス-1,3-ジオキサソ-2,5-ジイルであり、

X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>はおたがいに独立であり、水素あるいは弗素であり、

QはCF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、あるいは単結合であり、

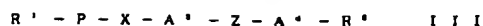
Yは水素、弗素、塩素あるいはCNであり、

nは0、1、あるいは2であり、

Rは13個までの炭素原子のアルキル基であり、そのなかでは1個または2個の隣り合っていないCH<sub>2</sub>グループが-O-および/または-CH=CH-で置換されていることもあり、

その特徴とするところは液晶混合物が更に1種またはそれ以上の反応性のある液晶性の化合物を改善されたスイッチングタイム特に、低温での改善されたスイッチングタイムを得るために含有していることである。本発明による電気光学システムの中で使用することができる反応性のある液晶性の化合物の一部は新規であり、しかもそのような新規な反応性のある化合物も特許請求の範囲で請求されている。

特異的には本発明は式I I Iの反応性のある液晶性の化合物にも関し、



ただしこの式においては

R'はCH<sub>3</sub>、-CW-COO-、CH<sub>2</sub>=CH-、  
O  
HW-C-C-、HWN-、HS-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>  
)。-COO-であって、WはH、塩素、炭素原子1-5個を有するアルキルであり、mは1-7であり、



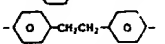
Pは12個迄の炭素を持つアルキレンであり、しかも1個あるいはそれ以上のCH<sub>2</sub>基がOで置換されている可能性もあり、

Xは-O-、-S-、-COO-、-OCO-あるいは単結合であり、

R'は置換していないあるいはハロゲンで一置換しているあるいは多置換している炭素数15個迄のアルキル基であり、この基の中の1個またはそれ以上のCH<sub>2</sub>グループが-O-、-S-、-CO-、-OCO-、-CO-O-あるいは-O-CO-O-で置換されていることも可能であり、各々の場合おたがいに独立であり、ただし炭素原子がおたがいに直接結合してなく

-CN、-F、-Cl、あるいはあるいはR<sub>2</sub>がR'-P-Xに示した意味の一つを有する様な方法で置換されていることも可能であり、

A'は置換されていないあるいは1ないし4個のハロゲン原子で置換されている1、4-フェニレンあるいはナフタレン-2、6-ジイル基であり、

A'は(a) あるいは あるいは (b) であり、  
(a)および(b)はCNあるいはハロゲンで置換されている可能性もあり、しかも(a)および(b)中の1、4-フェニレングループの一つが1あるいは2個のCH<sub>2</sub>グループがNで置換されているような1、4-フェニレンで置換されていることも可能であって、

Zは-OCO-O-、-O-CO-O-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-あるいは単結合である。

本発明による電気光学システムの構造はこのタイプのシステム用の通常の構造モードに対応している。この用語「通常の構造モード」はこの場合広く解釈され、その中には全ての適正化と変更を含むものとする。

したがって、例えば液晶混合物がマイクロ分散されている、あるいはマイクロカプセル化されているような透明な媒体によって形成されているマトリックスはサンドイッチのように伝導性のある電極間に配置されている。

なかでも電極は、例えばガラス、プラスチックなどの基体シートに付けられている。希望すれば、しかしながら、マトリックスは電極に直接付けることも可能であって、その結果基体の使用が避けうるのである。電極の一はアクティブマトリックスを形成し、他の電極はカウンタ電極の役を果している。

マトリックスの前駆体から成るPDLCフィルムの前駆体、液晶混合物および1種またはそれ以上の反応性のある液晶性の化合物を電極層付きの2電極間にキャピラリー充填することも可能であり、PDLCフィルムの前駆体を実質的には例えばUV光の照射で硬化されている。他の技術は基体上のPDLCフィルムの前駆体のコーティング、その後硬化することから成っている。フィルムははがしても良く電極層付きの2電極間に配置してもよい。PDLCフィルムの前駆体をそのうえに適用しているその基体が電極層に成ることも可能であって、その結果電気光学システムが第二の

電極層に適用することによって得られ、場合によっては、コーティングしたしかも硬化した第二の基体に適用することによっても得られる。

本発明による電気光学システムは少なくとも1電極が、およびもし存在するならば、関連する基体が透明であるように反射的あるいは透過的に作動することができる。少なくとも1電極が、およびもし存在するならば、関連する基体が透明である。両システムは通常は偏光子を含有せず、その結果極めて高い光透過が起るのである。さらに配向層は必要ではなく、例えばTN、STNセルのような従来の液晶システムに比較して、これらのシステムの生産においては、かなりの技術的な簡略化になっている。

P D L C フィルムの生産方法は例えば

US 4, 688, 900, US 4, 673, 255, US 4, 671, 618, WO 85/0426, US 4, 435, 047, EP 0, 272, 595, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt. 157 (1988) 427, リキッド クリスタルズ (Liquid Crystals) 3 (1988) 1543, EP 0, 165, 063, EP 0, 345, 029, EP 0, 357, 234,

厚さは2と100  $\mu\text{m}$ の間、特に3と25  $\mu\text{m}$ 間の値が好ましい。

本発明による電気光学液晶システムと前述の通常のシステムとの間の基本的な相違はしかしながら液晶混合物が1種又はそれ以上の反応性のある液晶性の化合物を含有することから成っていることである。

用語「反応性のある液晶性の化合物」は式 I I の棒状化合物を示し、



ただしこの式においては末端基  $R'$  および  $R''$  の内の少なくとも1個は水酸基  $\text{H O W}$ 、 $\text{C}-$ 、チオール基  $\text{H S W}$ 、 $\text{C}-$ 、アミノ基  $\text{H W}^+ \text{N}-$ 、カルボキシル基、エポキシド基  $\text{W}$ 、 $\text{C}-\text{C W}'$  あるいは

O

イソシアネート基  $\text{O}=\text{C}-\text{N}-$  のような1つの反応部位を示す反応性のある基であり、あるいはビニルタイプ基  $\text{W}$ 、 $\text{C}=\text{C W}'$ 、(メタ)アクリレートタイプ基  $\text{W}$ 、 $\text{C}=\text{C}-\text{C O O}-$ 、  
( $\text{C H}_2$ )

スチレンタイプ基  $-\text{O}-\text{C W}'=\text{C W}'$ 、ここでは  $\text{W}'$  はおたがいに独立であって、水素あるいは1-5個の炭素を有するアルキル基であるような2あるいはそれ以上の反応性のある部位を示す重合可能な反応性

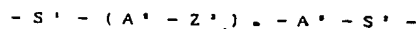
EP 0, 205, 261に記載されている。P D L C フィルムの形成は一般的には基本的な3方法で達成されている。P I P S 技術では (P I P S とは重合誘導相分離) 液晶混合物、場合によってはさらに添加剤をマトリックス素材の前駆体中に溶解し、その後重合を開始する。T I P S (熱的誘導相分離) は液晶混合物をポリマーの熔融体中に溶解し、その後冷却し、他方S I P S (溶媒誘導相分離) はポリマーおよび液晶混合物を溶媒中に溶解することによって開始し、その後溶媒を蒸発させることを意味している。しかしながら本発明はこれらの特殊な技術に限定されずに、改良方法あるいは他の方法によって得られた電気光学システムをもカバーしている。P I P S 技術の使用が通常は好ましい。

電気光学システムの厚さ  $d$  は通常は出来るだけ低い駆電圧  $V_{1/2}$  を達成するために小さく選択する。したがって例えばUS 4, 435, 047では厚さ0.8 mmおよび1.6 mmの厚さが報告されており、一方US 4, 688, 900では厚さの値は10と300  $\mu\text{m}$ の間の値、EP 0, 313, 053では5と30  $\mu\text{m}$ の間の値が与えられている。本発明による電気光学システムは例外的な場合には数mmより大きな厚さ  $d$  を有しているに過ぎない、200  $\mu\text{m}$ 以下の、特に100  $\mu\text{m}$ 以下の厚さが好ましい。特に層

のある基であり、

その他の末端基も最初の末端基とは独立であり、その末端基は1あるいはそれ以上の反応性のある部位を有する反応性のある基であり、あるいは15個までの炭素原子を有するアルキル基であり、しかもそのアルキル基は置換してなくあるいはハロゲン原子で一置換あるいは多置換していても良く、これらの基のなかの1あるいはそれ以上の  $\text{C H}$ 、グループが各々の場合におたがいに独立しており、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C O}-$ 、 $-\text{O C O}-$ 、 $-\text{C O}-\text{O}-$ 、あるいは $-\text{O}-\text{C O}-\text{O}-$ で炭素原子はおたがいに直接結合していない種な方法で置換されていても良い。

G は以下の式の棒状ジイル基であり、



$S'$  および  $S''$  おたがいに独立であり、0-20個の炭素原子を有する直鎖あるいは枝分れたアルキレン基であり、1あるいはそれ以上の  $\text{C H}$ 、グループが各々の場合におたがいに独立しており、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C O}-$ あるいは $-\text{N W}'$ で置換されていても良く、ただし炭素原子はおたがいに直接結合していないという条件付きであり、

A' および A'' はおたがいに独立であり、

a) シクロヘキシレングループを示し、ただし 1 あるいは 2 個の非隣接の CH<sub>2</sub> 基が酸素あるいは硫黄で置換されていても良く、

b) 置換されていないフェニレングループを示し、ただし 1 ないし 3 個の CH<sub>3</sub> 基が -N- で置換されていてもよくあるいは酸素、硫黄および/または CH<sub>2</sub> で一置換あるいは多置換されていても良い、4-フェニレン基を示し、

c) ビシクロ(2, 2, 2)オクテレン基、ネフタレン-2, 6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基、あるいは 1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン基を示し、

Z' はおたがいに独立であって、-CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>, O-, -OCH<sub>2</sub>-, -, -C≡C- あるいは単結合および

m は 1, 2, 3 あるいは 4 であることを示す。

今までも今後も、用語「反応性のある液晶性化合物」は例えば式 I の分子のような反応性のある棒状の分子あるいはその他の棒状の反応性のある化合物を意味し、これらはエナチオトロピック、モノトロピック、

構造は結合していても、してなくてもよい。

本発明による電気光学システムの他の実施態様では R' および R'' の内の少なくとも 1 個が反応性の部位を示す反応性のある基であり、しかも特に水酸基、チオール基、カルボキシル基、アミノ基あるいはイソシアネート基である。このタイプの反応性のある液晶性化合物はカップリング反応中に周囲のポリマー性のマトリックスに接触していることも可能であり、あるいはこれらはおたがいに反応することも可能であり、とくに式 I の妥当な選択をした相手側の反応化合物の場合には反応することも可能である。カップリング反応は周囲のマトリックスの重合中にあるいはその後によりポリマー類似反応として起ることもある。1 個の反応部位タイプの唯一の反応性のある基を示す式 I の反応性のある液晶性の化合物の場合には、反応性のある基はポリマー性のマトリックスの内部表面に液晶性のマイクロ液滴中にアレンジされている分子の残りの部分とカップリングしており、その結果両種の内部構造を開発している。

2 個の反応性のある基 R' および R'' を示す式 I の 1 種又はそれ以上の反応性のある液晶性の化合物を液晶性の化合物に添加することが一般的に好ましい。式 I による少なくとも 2 種の異なる反応性のある液

アイソトロピックであっても良く、しかしながら好ましくはエナチオトロピックまたはモノトロピックである。

本発明による電気光学システムの好ましい実施態様では、R' および R'' の内の少なくとも 1 個が好ましくはエン-グループ



であるかあるいはエン-グループを含有している。

PDLCF フィルムの前駆体を熱エネルギーあるいは照射のショックによって、通常はイオン重合開始剤あるいはラジカル重合開始剤の存在下に重合させるならば、相分離が始まったときには液晶性の化合物中に含まれている反応性のある液晶性の化合物がお互いに反応し、かくして液晶性のマイクロ液滴の中で内部構造を明らかに形成している。この構造は液晶性のマイクロ液滴をおたがいに接触しているあるいはおたがいに離れていることもあるいくつかのより小さなサブコンパートメントに分割しているネットワークの 1 種であると考えても良い。用語「ネットワークの 1 種」を広い意味に理解し、内部構造の広い範囲の幾何学的構造から成っている。周りのポリマーマトリックスおよび内部の

液晶性の化合物を含有するあるいは少なくともこれらのうちの 1 が 2 個の反応性のある R' および R'' を含有する反応性のある液晶性の成分の添加も好ましい。1 個の反応性のある基 R' を持つ少なくとも 1 種の液晶性の化合物を含有する反応性のある液晶性の成分 (1 官能性の反応性のある液晶性の化合物) および 2 個の反応性のある化合物を持つ少なくとも 1 種の液晶性の化合物を含有する反応性のある液晶性の成分 (2 官能性の反応性のある液晶性の化合物) がしばしば特に好まれ、他方 1 種あるいはそれ以上の 1 官能性の反応性のある液晶性の化合物から成る反応性のある液晶性の成分は通常はあまり好ましくない。

特に好ましい 2 官能性の反応性のある液晶性の化合物はジビニル、ジアクリレート、あるいはジメタクリレートのようなジエンタイプの化合物であり、さらにジオール、ジチオールおよびジイソシアネートがあり、しかしながらエン-オール、エン-チオール、ビニルアクリレートのような異なる反応性のある化合物もある。

反応性のある基 R' および R'' 間の挿入基として作用する基 S' および S'' およびメソゲン性のコア (A' - Z')。-A'' はおたがいに独立しており、直鎖のあるいは枝別れしている、0 - 20 個の炭素原子

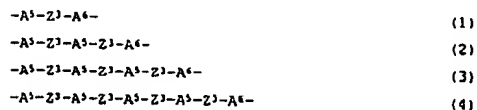
を有するアルケレン基である可能性もある。1あるいはそれ以上のCH<sub>2</sub>がそれぞれの場合にお互いに独立であり、-O-、-CO-、-S-或は-NW'-置換されていることも可能であり、ただし酸素原子がお互いに直接結合していないという条件付きである。

基S<sup>1</sup>およびS<sup>2</sup>の長さや構造はメソゲン性の基が多かれ少なかれ柔軟性の度合を示しているかによって定まる。妥当な基S<sup>1</sup>およびS<sup>2</sup>の以下のリストは説明のために目的としており、限定を目的とするものではない。

エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプタレン、オクタレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、オクタデシレン、エチレンオキシエチレン、メチレンオキシブチレン、エチレンチオエチレン、エチレン-N-メチルイミノエチレン、(1-オキシ)メチレンオイルオキシ、(2-オキシ)エチレンオイルオキシ、(3-オキシ)プロピレンオイルオキシ、(4-オキシ)ブチレンオイルオキシ、(5-オキシ)ペンチレンオイルオキシ、(6-オキシ)ヘキシレンオイルオキシ、(7-オキシ)ヘプタレンオイルオキシ、(8-オキシ)オクタレンオイルオキシ、(1-オキシ)メチレンオキシカルボニル、(2-オキシ)エチレンオキシカルボニル、(3-

オキシ)プロピレンオキシカルボニル、(4-オキシ)ブチレンオキシカルボニル、(5-オキシ)ペンチレンオキシカルボニル、(6-オキシ)ヘキシレンオキシカルボニル、(7-オキシ)ヘプタレンオキシカルボニルおよび(8-オキシ)オクタレンオキシカルボニル。

反応性のある液晶性の化合物のメソゲン性のコア(A<sup>1</sup>-Z<sup>1</sup>)。-A<sup>1</sup>は2、3、4あるいは5個の環を含有することも可能である。



本発明による電気光学システム中での使用に特に好ましいのは式(1)-(3)による2-、3-あるいは4-環のメソゲン性の基を示す反応性のある液晶性の化合物および特に式(1)あるいは(2)による2-あるいは3-環のメソゲン性の基を示す反応性のある液晶性の化合物である。

以下では簡単化のために、Cycは1,4-シクロヘキシレン基、Pheは置換されていないかあるいは一

置換、二置換あるいは三置換されている1,4-フェニレン基、Dioは1,3-ジオキサソ-2,5-ジイル基、Pydはピリドン-1,5-ジイル基、Pyrはピリミドン-2,5-ジイル基、Pipはピペリジン-1,4-ジイル基、Bioは1,4-ビスクロ(2,2,2)オクタレン基、Napはナフタレン-2,6-ジイル基およびThnは1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル基である。略語Dio、Pyd、PyrおよびPipは全ての可能な位置異性体から成る。

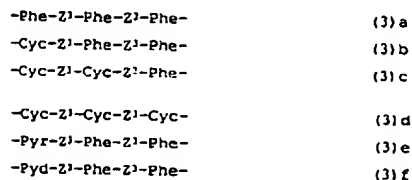
特に好ましいのは式(2)による以下のメソゲン性のコアのより小さな基である。



式(2)a-(2)fによる構造では、Z<sup>1</sup>は好ましくは-COO-、-OCO-、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-あるいは単結合である。式(2)a-(2)cによる2環

のメソゲン性の構造を含有する1種またはそれ以上の反応性のある液晶性の化合物を含有する本発明による電気光学システムは特に有利な特性を示す。

特に好ましいのは式(3)a-(3)fによる3環をもつメソゲン性の基を含有する式Iによる反応性のある液晶性の化合物の使用でもある。



式(2)a-(2)fによるメソゲン性の基を有する少なくとも1個の2-環の反応性のある液晶性の化合物および式(3)a-(3)fによるメソゲン性の基を有する少なくとも1個の3-環の反応性のある液晶性の化合物両者を含有する電気光学システムが好ましい。

式(3)a-(3)fのメソゲン性の構造ではZ<sup>1</sup>は好ましくはおたがいに独立であり、単結合、-CO

O-、-OCO-あるいは-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-である。特に好ましいのは単結合を示す-の付いた以下の組み合わせである。

最初の結合基	第二の結合基
-	-
-	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
OCO	OCO

式(4) a - (4) f による4環を持つメソゲン性の構造を含有する式 I による1種またはそれ以上の反応性のある液晶性の化合物を含有する電気光学システムは有利な特性を示す。

-Cyc-Z <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>2</sup> -Phe-Z <sup>3</sup> -Phe-	(4) a
-Cyc-Z <sup>1</sup> -Cyc-Z <sup>2</sup> -Phe-Z <sup>3</sup> -Phe-	(4) b
-Cyc-Z <sup>1</sup> -Cyc-Z <sup>2</sup> -Cyc-Z <sup>3</sup> -Phe-	(4) c
-Cyc-Z <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>2</sup> -Phe-Z <sup>3</sup> -Cyc-	(4) d
-Phe-Z <sup>1</sup> -Phe-Z <sup>2</sup> -Phe-Z <sup>3</sup> -Phe-	(4) e
-Cyc-Z <sup>1</sup> -Cyc-Z <sup>2</sup> -Cyc-Z <sup>3</sup> -Cyc-	(4) f

低分子重液晶および液晶性のシアクリレート混合物を硬化することによって得られた異方性のあるゲルを記載している。

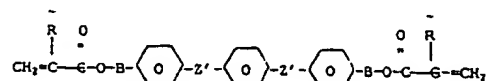
反応性のある液晶性の化合物のPDL Cシステム中での使用はしかしながら文献には報告されてなく、しかもPDL Cシステムの液晶性の混合物が余分に1種又はそれ以上の反応性のある液晶性の化合物を含有し、そのPDL Cシステムが低圧においてさえ短いスイッチングタイムを示し、且つ同時に有利なスイッチング電圧の値を示すことは驚異的であった。

以下の表1では本発明によるシステムの電気光学特性を通常のPDL Cシステム(比較実験1)の特性と比較し、さらに非液晶性の反応性のあるモノマーを含有するPDL Cシステムの特性と比較している。NOA 65(ノーランド プロダクツ(Norland Products)社による製品)をマトリックスの前駆体として使用し、E7は英国メルク(Merck社、GB)は以下の成分からなり、液晶性の混合物として使用した。

4-ベンチル-4'-シアノビフェニル	51.0%
4-ヘプチル-4'-シアノビフェニル	25.0%
4-オクチル-4'-シアノビフェニル	15.0%

式(4) a - (4) f による構造では、Z<sup>1</sup>の少なくとも1種は単結合である。その他の2本の結合基は好ましくはおたがいに独立であり、単結合、-OCO-、-OCO-あるいは-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-である。

反応性のある液晶性の化合物は現在既に公知である。例えば、EPO, 281, 712は式



の液晶性のシアクリレートを記載しており、ただしRは水素原子あるいはメチル基であり、Z'はおたがいに独立であり、-OCO-、あるいは-OCO-(=OOC)、Bは柔軟性のある挿入基であり、-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>、-、-(CH<sub>2</sub>)<sub>y</sub>、-O-、-(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O)<sub>z</sub>、-、ただしxは1-5であり、あるいは-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>w</sub>-Oであり、ただしyは1-8であり、LCDの配向層に使用するためである。

ヒクメット(Hikmet)はMol. Cryst. Liq. Cryst., 198, 357-70において

4-ベンチル-4'-シアノターフェニル 8.0%

代表的な実験に使用した添加物およびPDL Cフィルムの前駆体の量に対するその量を表1に示した。システムは各々の場合に透明な溶液を作るためにPDL Cフィルムの前駆体の成分を混合し、さらに場合によっては加熱して製造し、その後この溶液は電極層の2枚のガラス製の基体間の挿入基と一緒にキャピラリー充填した。システムをその後前駆体を硬化するために適切な波長の光で照射した。NOA 65の組成はMolecular Crystals Liquid Crystals 196(1991)89-102に記載されており、NOAは光開始剤としてベンゾフェノン含有している。表1に記載している応答時間τスイッチングオンタイムとスイッチングオフタイムの合計であり、これは1.5×V<sub>0.5</sub>の駆動電圧で測定し、ここではV<sub>0.5</sub>は、マキシマム透過が観測される最低電圧である。

表1から明らかなことはPDL Cフィルムの前駆体に非液晶性の反応性のある化合物を添加すると硬化したPDL Cフィルムの電気光学特性に大した影響を与えない(比較実験2および3)ことである。飽和電圧およびスイッチングタイム両者は同等の反応性のある添



加剤が無くても通常のシステムで得られた値に比較できる（比較実験1）。最も有りえそうなその理由は非液晶性の反応性のある添加剤がポリマーマトリックスの中に吸収されて、液晶性のミクロ液相の内部構造を生じさせなかったからであろう。

これと対照的に、実験1-4は反応性のある液晶性の化合物をPDL Cフィルムの前駆体に添加したときにはスイッチングタイムを劇的に減少させたことを示している。特に0℃の低い温度でのスイッチングタイムの減少が顕著である。比較実験1の通常のPDL Cシステムはスイッチングタイム $\tau$  (0℃) が283msを示すにもかかわらず、実験2-4にしたがって作製した本発明によるシステムのスイッチングタイムは0℃で10および47msの間の値を示した。

表 1 / 第2部  
PDL Cフィルムの前駆体の組成

実験	反応性のある添加剤
比較実験1	
比較実験2	ビフェノール A ジアクリレート
比較実験3	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{F})(\text{Cl})-\text{COOCH}_3$
実験1	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OOCCH}=\text{CH}_2$
実験2	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OOCCH}=\text{CH}_2$
実験3	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OOCCH}=\text{CH}_2$
実験4	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_6\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OOCCH}=\text{CH}_2$

表 1 / 第1部  
PDL Cフィルムの前駆体の組成

実験	NOAの百分率	E7の百分率
比較実験1	40%	60%
比較実験2	40%	58%
比較実験3	40%	58%
実験1	40%	58%
実験2	40%	58%
実験3	40%	59.5%
実験4	40%	59.9%

表 1 / 第3部  
PDL Cフィルムの前駆体の組成  
電気光学特性

実験	*	$\tau$ (20℃) ms	$\tau$ (0℃) ms	V <sub>90°</sub> V
比較実験1		33	283	19
比較実験2	2%	48	193	24
比較実験3	2%	41	326	17
実験1	2%	10	30	70
実験2	2%	3	10	80
実験3	0.5%	16	28	43
実験4	0.1%	31	47	28

\* 反応性のある添加剤の百分率

実験 2-4 を比較するならば、ジアクリレート成分の添加はスイッチングタイムおよびスイッチング電圧に関しては逆の効果を有していることが結論として導かれる。ジアクリレート化合物



の濃度が P D L C フィルムの前駆体の量に因して 2 % であるように選択するならば、20℃および 0℃両者におけるスイッチングタイムは極めて低く、他方飽和電圧は比較的に高く、しかも比較実験 1 による通常のシステムの飽和電圧よりも遙かに高い。

シアクリートの濃度を0.1%の程度に低くするならば飽和電圧は2.8Vになり、比較実験1による通常のシステムの飽和電圧に比肩できる値であるが、しかし特に0度における遙かに小さいスイッチングタイムを示している。表1に示した全ての実験では製造方法は同一であって(PDLマトリックスの前駆体混合温度、冷却速度等)、その結果マイクロ液滴直径の分布は多かれ少なかれ同じであると考えられる。

表 2 はシステムの電気光学特性をまとめたのであり、  
その各々は 1 種の 1 官能性の反応性のある液晶性の化

表 2 / 第 1 部  
P D L C フィルムの前駆体の組成

実験	N O A の 百 分 率	E 7 の 百 分 率
実験 5	4 0 %	5 8 %
実験 6	4 0 %	5 8 %

表 2 / 第 2 部  
P D L C フィルムの前駆体の組成

実験 5

反応性のある添加剤

---

実験 5

$$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_7\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{F})\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_8\text{H}_{17}$$

---

実験 6

$$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_7\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$$

化合物を含有しているに過ぎない。表2から指摘できることは1官能性の反応性のある液晶性の化合物の添加のみはしばしば有利ではないことである。実験5および6両者においては、少なくとも0℃でのスイッチングタイム比較実験1による通常のPDLシステムのスウィッチングタイムよりは劣っている。反応性のない末端基がニトリル基であるような1官能性の反応性のある液晶性の化合物の添加は往々にして特に不利である。弗素、塩素、 $\text{CF}_3$ 、 $\text{OCF}_3$ 、 $\text{OCHF}_3$ 、アルキルあるいはアルコキシのような極性の少ないあるいは極性のない反応性のない末端基を有する1官能性の反応性のある液晶性の化合物の使用はしかしながら及び／または少なくとも1種の2官能性のおよび少なくとも1種の1官能性の液晶性の化合物を含有している反応性のある液晶性の成分の使用は往々にして好ましい。

表 2 / 第 3 部

P D L C フ				
イルムの前		電 気 光 学 特 性		
膜体の組成				
実験	#	$\tau$ (20℃)	$\tau$ (0℃)	V..
		■■	■■	V
実験 5	2 %	3 1	> 5 0 0	5 0
実験 6	2 %	5 0 0		1 3

\* 反応性のある添加剤の百分率

表 1 および 2 にまとめた実験並びにさらに拡大実験の結果に基づいて、本発明者たちは反応性のある液晶性の化合物を PDL フィルムの前駆体に加えたときに観測される効果を説明するために、以下の様なアイデアを展開した。

液晶混合物に完全に可溶性の（すなわち液晶混合物および反応性のある添加剤の如何なる濃度比でも溶解可能である）あるいは少なくとも非常に溶け易い反応性のある液晶性の化合物を重合し、微小液滴内にネット

ワークあるいは他のある種の構造を作製する。スイッチングタイムは下部構造が細かい網目になればなるほど低くなる。反応性のある液晶性の化合物はポリマー性のマトリックスおよび液晶ミクロ液滴の境界面に結合しており、このことは液晶混合物の成分上で増大した定着する力、従って保持する力になって表われている。このことは反応性のある液晶性の化合物の濃度が高くなるほどますます顕著になるスイッチング電圧の増加につながる。反応性のある液晶性の成分の濃度は従ってスイッチング電圧の増加が全く無い、あるいは許される程度の増加と関連してスイッチングタイムの劇的な低下を実現するために妥当なように調整する必要がある。

概要を記載した説明は本発明に限ることなく、仮説として考えるべきである。

拡大実験では1種又はそれ以上の反応性のある液晶性の化合物から成る反応性のある液晶性の成分の濃度はは余り高くには選択しては成らず、好ましくはPDLフィルムの前駆体の量に関して5%より多くなく、特に2.5%より少ないことが見出された。特に、好ましいのは本発明による電気光学システムは1%より多くない量迄の反応性のある液晶性の成分である。

が有利な電気光学特性に特徴がありさらに特にこれらが記憶効果を持たないかあるいは極く僅かにのみ持つことを観測した。

この記憶効果は液晶混合物が反応性のある液晶性の化合物を含有しない通常の電気光学システムでしばしば観測され、この記憶効果は図1-3に見られ、通常のシステム用の電気工学特性線を示しており、そのシステムの前駆体は下記の組成を持っている。

液晶混合物	B L O 3 6	8 0 %
マトリックスの前駆体	T M P T M P	3 . 9 6 %
	E H A	1 8 . 0 %
	H D D A	4 . 8 %
	E 2 7 0	1 2 . 2 4 %
	D 1 1 7 3	1 . 0 %
	(光開始剤)	

B L O 3 6 は英国、プール(Pool)市のM社から入手できる液晶混合物である。T M P T M P はトリメチロールプロパントリ(3-メルカプトプロピオネート)である。E H A は2-エチルヘキサノールアクリレートである。H D D A はヘキサンジオールアクリレートである。E 2 7 0 は市販で入手できるオリゴマーであって、(エベクリル(Ebecryl))

反応性のある液晶性の化合物は式Iを包括する膨大な数の既知のおよび新規な反応性のある液晶性の化合物から選択することができる。反応性のある液晶性の化合物は好ましくは液晶混合物中に高い、あるいは極めて高い溶解度を持っていることである。

反応性のある液晶性の成分は好ましくは10より多くない、しかも特に5より多くない反応性のある液晶性の化合物を含有している。二官能性の反応性のある液晶性の化合物が一般的には好ましく、しかもこれらの化合物の場合には反応性のある液晶性の成分は好ましくは1-6、特に1-3、特に2より多くない反応性のある液晶性の化合物を含有している。更に好ましいのは少なくとも1種の二官能性のおよび1種の一官能性の反応性のある液晶性の化合物から成る反応性のある液晶性の成分である。更に好ましいのは第二の末端基が弗素、塩素、C F<sub>3</sub>、O C F<sub>3</sub>、O C H F<sub>2</sub>、あるいはアルキル基あるいはアルコキシ基の様な非酸性基を持つ少なくとも1種の一官能性の反応性のある液晶性の化合物から成る反応性のある液晶性の成分である。

本発明者たちはさらに本発明による電気光学システム

270 アリファティックウレタンジアクリレート、分子量約1,200) D 1173はドロキュアー(Darocur)1173であって、E.メルクダームシュタット(Darmstadt)から入手できる。

図1は20℃におけるこのシステムの電気工学特性線(d=20μm)を示している。これは優れた電気工学挙動を示しており、また記憶効果のないことを示している。スイッチオンおよびスイッチオフすると、システムは初期の未スイッチ状態と同じオフ状態の透過(あるいはより良い透明性)になる。

高温になると状態は変化する。このことは図2から明らかである。この図は電気工学曲線および70℃における同一システムについてオフ状態の透過を示している。スイッチオフにすると、透過は初期の未スイッチ状態と同じように低くには成らない。特に高温で低次の通常のシステムで観測されるこの効果は記憶効果と呼ばれている。

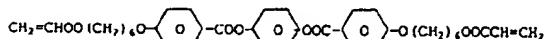
図3は図2のオフスイッチングした後に記録された70℃でのこのシステムのための電気光学曲線を示している。再スイッチしたときには、透過は図2の高い

レベルで始まり、その後の操作中にはこのレベルで止まっている。

例えば 20℃ の低温に下げたときのみ、システムは完全に回復することが可能になるが、しかし操作の高温に戻ったときには、その効果は再び出現する。

もしも電気光学システムが例えば戸外ディスプレイの場合に、運搬可能なコンピューターのような広範囲の温度に亘って操作するようになれば、この効果は特に不利である。

本発明者たちは本発明による電気光学システムが図4から明らかなように劇的に減少した記憶効果に特徴があり、その図4は本発明によるシステムについて電気光学特性線を示し、本発明の前題体はB1036を59.8%、下記の化合物を0.2%

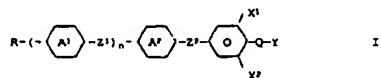


および図1-3の通常のシステムに使用した同一のマ  
トリックスの前駆体を含有している。 $d = 20 \mu m$ で  
ある。図5は20℃における本発明によるこのシス  
テムのための電気光学特性線を示しており、極めて優  
れており、図1のシステムと比較するならば、 $V_{90}$ に

来る増加を示している。

端めとして言えることは本発明による電気光学システムは有利な電気光学特性に特徴を有し、しかも特に低いスイッチングタイム、特に低温においてしかもかなり減少した記憶効果に特徴を有している。

本発明による電気光学システムに使用されている液晶性の混合物は少なくとも2種類の反応性のない液晶性の化合物を含有しており、簡単のためにこれら反応性のない液晶性の化合物を液晶性の化合物と呼ぶことにする。液晶性の混合物は好ましくは少なくとも1種の式Iの化合物から成り、



ただしこの式においては

Z' および Z' はおたがいに独立しており、単結合、  
 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-C(=O)-O-C(=O)-$ 、あるいは  
 $-C=C-$  であり、





トランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、3-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレンあるいは3, 5-ジフルオロ-1,

図1と図5のシステムの特性は下. . および下. . . オン状態の透過およびオフ状態の透過に関して以下の表で比較する。

	V ...	V ..	V ...
図 1 のシステム	2 3 . 6	0 . 1 8 5	0 . 0 0 4
図 5 のシステム	3 0 . 1	0 . 8 7 4	0 . 0 0 5

反応性のある液晶成分の濃度を図6から明らかなように高く選択するならば、記憶効果を完全に抑制することができる。この図はBL036 58%、図4に使用した反応性のある液晶性の化合物 2%および図4のシステムと同一のマトリックスの前駆体を含有している本発明によるシステムについて70℃における電気光学曲線を示している。

記憶効果は観察されなかったが、しかしすでに記載したように図1のシステムの飽和電圧に比較してその飽和電圧は同時にかなり増加している。本発明による電気光学システムの反応性のある液晶性の成分の量が1%より多くなく、本発明による電気光学システムが全く一般的に一方では極めて低い記憶効果を示し、他方では飽和電圧の小さいしかも如何なる割合でも許容出

・ 4-フェニレンおよびこれらの  および  のうちのいずれかはピリミジン-2, 5-ジイル、ピリジン-2, 5-ジイルあるいはトランス-1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイルであり、

$X^1$  及び  $X^2$  はおたがいに独立であり、水素あるいは  
 酸素であり、

Q は  $CF_2$ 、 $OCF_2$ 、 $C_2F_4$ 、 $OC_2F_4$ 、あるいは単結合であり、

Y は水素、酸素、塩素あるいは CN であり、

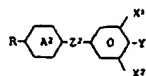
$n$  は 0、1、あるいは 2 であり、

R は 1 3 個の炭素原子までのアルキル基であり、そのなかでは 1 個または 2 個の開り合っていない CH<sub>2</sub> グループが -O- および / または -CH=CH- で置換されていることもある。

これ以降では簡単のために、Ph<sub>o</sub>は1, 4-フェニレン、Ph<sub>o</sub>-2Fは2-フルオロ-1, 4-フェニレン、Ph<sub>o</sub>-3Fは3-フルオロ-1, 4-フェニレン、Cy<sub>o</sub>はトランス-1, 4-シクロヘキシレン

、Pyrはピリジン-2, 6-ジイル、Pydはピリジン-2, 5-ジイルであり、2種の略号PyrおよびPydはそれぞれの場合に2種の可能な位置異性体からなる。さらにPhe、(F)は置換していないあるいは2あるいは3位を非素原子で一置換した1, 4-フェニレン基を示すこととする。Phe、2F3FおよびPhe、3F5Fはそれぞれ2と3位および3と5位をジフルオロ化した1, 4-フェニレングループを示す。式Iによる液晶化合物の中ではYが水素、弗素、塩素である化合物はこれ以降式IによるSF<sub>M</sub>化合物(スーパーフルオロ化素材)と記載する。

液晶混合物が1種またはそれ以上の式I2の2環式化合物を含有している電気光学システムが好ましい。



I2

式I2の化合物では、Rは好ましくは1-10、特に1-8の炭素原子を有するアルキルあるいはアルコキシであり、しかも直鎖の基が好ましい。さらに、n-アルコキシアルキル化合物、特にn-アルコキシメチルおよびn-アルコキシエチル化合物が好ましい。

Z<sup>1</sup>は好ましくは-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -COO-ある

を有するn-アルキルあるいはn-アルコキシ、更に1-8の炭素原子を有するn-アルコキシメチルあるいはn-アルコキシエチル化合物も、7個までの炭素原子を有するn-アルケニルも好ましい。

式I3の化合物のなかではRがメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシ、オクトキシ、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチル、メトキシエチル、エトキシエチルあるいはプロポキシエチルである式I3の化合物が特に好ましい。式I3の化合物の中のZ<sup>1</sup>およびZ<sup>2</sup>はお互いに独立であって、好ましくは-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -COO-あるいは単結合であり、特に-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-あるいは単結合である。Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>の少なくとも一が単結合である式I3の化合物が特に好ましい。Yは-F、-Cl、-CN、-OCHF<sub>2</sub>、-OCF<sub>3</sub>、あるいは-CHF<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>であり、好ましくは-F、-Cl、-CN、-OCHF<sub>2</sub>、あるいはOCF<sub>3</sub>である。本発明によるアクティブにアドレスされたPDLCシステムの場合には、Yは特に-F、-Cl、-OCHF<sub>2</sub>および-OCF<sub>3</sub>である。



およびは互いに独立であって、

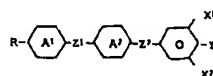
いは単結合であり、特に単結合か-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, さらに特に単結合が好ましい。Yは-F、-Cl、-CN、-OCHF<sub>2</sub>、-OCF<sub>3</sub>、あるいは-CHF<sub>2</sub>、-CF<sub>3</sub>であり、好ましくは-F、-Clあるいは-CNである。本発明によるアクティブにアドレスされたPDLCシステムの場合には、Yは好ましくは-F、-Clあるいは-OCF<sub>3</sub>である。

式I2の化合物の中でX<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>の少なくとも一方が水素とは異なっている式I2の化合物が特に好ましい。



は好ましくはCyc、Phe、(F)、Phe、3F5F、Phe、2F3F、Pyr、PydあるいはDioおよび、特にCyc、Phe、(F)、Phe、3F5F、Phe、2F3F、PyrあるいはPydが好ましい。

さらに、電気光学システムの液晶混合物が1種またはそれ以上の式I3の3環式化合物を含有している電気光学システムが好ましい。

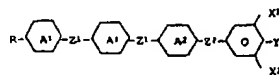


I3

式I3の化合物にあつては、Rは1-10の炭素原子

Cyc、Phe、(F)、Phe、2F3F、Phe、3F5F、Phe、2F3F5F、Pyr、PydおよびDioであり、特にCyc、Phe、(F)、Phe、2F3F、Phe、3F5F、Phe、2F3F5F、PyrおよびPydである。

さらに、電気光学システムの液晶混合物が1種またはそれ以上の式I4の4環式化合物を含有している電気光学システムが好ましい。



I4

式I4の化合物にあつては、Rは1-10の炭素原子を有するn-アルキルあるいはn-アルコキシ、さらに1-8の炭素原子を有するn-アルコキシメチルあるいはn-アルコキシエチルも好ましい。

式I4の化合物の中ではRがメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシあるいはオクトキシである式I4の化合物が特に好ましい。

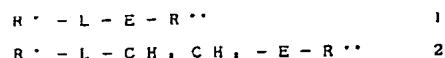
式14の化合物の中では、ブリッジであるZ'およびZ''のうちで2より多くなく、特に唯一つだけは単結合と異なっていることが好ましい。 $\text{---}(\text{A}^1)\text{---}$ および $\text{---}(\text{A}^2)\text{---}$ は互いに独立であって、好ましくはCyc、Phe、2F、Phe、3F、Pho、PyrあるいはPydである。式14の化合物の中で $\text{---}(\text{A}^1)\text{---}$ および $\text{---}(\text{A}^2)\text{---}$ の少なくとも1種がPhe、2FあるいはPhe、3Fである化合物が好ましい。本発明による電気光学システムの液晶混合物中の式14の化合物の重量割合は好ましくは余り高くはなく、しかも特に20%より少なく、式14のラテラルに弗素化した化合物の使用が多くの場合好ましい。

本発明による液晶混合物中で使用されるの式Iの化合物の割合は好ましくは余り小さくはなく、特に15%より多く、特に20%より多い。式Iの化合物を40%より多く、しかも特に50%より少なくなく含有している液晶混合物が特に好ましい。

本発明による液晶混合物は好ましくはネマチックあるいはネマチック形成(モノトロピックあるいは等方性)物質から選取されたその他の成分を含有することができ、特にアゾキシベンゼン、ベンジリデンアニリン、ビフェニール、ターフェニール、フェニールある

いはハロゲン化していないステルベン、ベンジルフェニールエーテル、トラン、および置換されているゲイ酸酸からなるグループからの物質から選取されたその他の成分を含有することができ、これらの化合物中の1,4-フェニレン基は弗素化されていてもよい。

本発明による電気光学システムの中で使用される液晶混合物は好ましくは式1-5の誘電的に中性の1種またはそれ以上の化合物を含有する。



式1および2において、LおよびEは同一であるか、あるいは異なっているが良く、それぞれ互いに独立であって、-Phe-、-Cyc-、-Phe-Phe-、-Phe-Cyc-、-Cyc-Cyc-、-Pyr-、-Dio-、-G'-Phe-および-G'-Cyc-、さらにこれらの鏡像体から成る基からの2個の基であり、Pheは置換されていないあるいは弗素置換されている1,4-フェニレン、Cycはトランス-1,4-シクロヘキシレンあるいは1,4-ヘキセニレン、Pyrはピリミジン-2,5-ジイルあるいはピリジン-2,5-ジイル、Dioは1,3-

いはシクロヘキシルベンゾエート、フェニールあるいはシクロヘキシルシクロヘキサノールボキシレート、フェニールあるいはシクロヘキシルシクロヘキシルベンゾエート、フェニールあるいはシクロヘキシルシクロヘキシルシクロヘキサノールボキシレート、シクロヘキシルフェニールベンゾエート、シクロヘキシルフェニールシクロヘキサノールボキシレートあるいはシクロヘキシルフェニールシクロヘキシルシクロヘキサノールボキシレート、フェニールシクロヘキサノール、シクロヘキシルビフェニール、フェニールシクロヘキシルシクロヘキサノール、シクロヘキシルシクロヘキサノール、シクロヘキシルシクロヘキセン、シクロヘキシルシクロヘキシルシクロヘキセン、1,4-ビス(シクロヘキシル)ベンゼン、4,4'-ビス(シクロヘキシル)ビフェニール、フェニール-あるいはシクロヘキシルピリミジン、フェニール-あるいはシクロヘキシルピリジン、フェニール-あるいはシクロヘキシルジオキサノール、フェニール-あるいはシクロヘキシル-1,3-ジチアノール、1,2-ディフェニルエタン、1,2-ジシクロヘキシルエタン、1-フェニール-2-シクロヘキシルエタン、1-シクロヘキシル-2-(4-フェニルシクロヘキシル)エタン、1-シクロヘキシル-2-ビフェニールエタン、1-フェニール-2-シクロヘキシルフェニールエタン、ハロゲン化したある

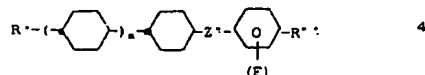
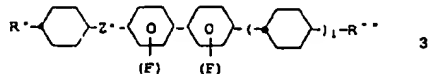
ジオキサノール-2,5-ジイルおよびG''は2-(トランス-1,4-シクロヘキシル)エチル、ピリミジン-2,5-ジイル、ピリクワン-2,5-ジイルあるいは1,3-ジオキサノール-2,5-ジイルである。

基LおよびEの一は好ましくはCyc、PheあるいはPyrである。Eは好ましくはCyc、PheあるいはPhe-Cycである。本発明による液晶は好ましくは式1および2の化合物から選取された1種またはそれ以上の成分を含有し、そのなかでLおよびEはCyc、PheおよびPyrからなる基から選取され、しかも同時に1種またはそれ以上の成分が式1および2の化合物から選取され、この両式の中で基LおよびEの一はCyc、PheおよびPyrからなる基から選取され、他の基は-Phe-Phe-、-Phe-Cyc-、-Cyc-Cyc-、-G'-Phe-および-G'-Cyc-から成る基から選取され、しかも、もし希望するならば、1種またはそれ以上の成分は式1および2の化合物から選取され、その式のなかで基LおよびEは-Phe-Cyc-、-Cyc-Cyc-、-G'-Phe-および-G'-Cyc-からなる基から選取される。

式1および2の化合物の中のR'およびR''はそれぞれ

れ、お互いに独立であって、好ましくは炭素原子8個までを有するアルキル、アルケニル、アルコキシ、アルケニルオキシあるいはアルカノイルオキシである。これらの大部分の化合物では、 $R^*$  および  $R^{**}$  はお互いに異なっており、これらの基の1が特にアルキル、アルコキシ、アルケニルである。

特に好ましいのが誘電的に中性な式3および4の化合物のより小さな下記のグループであり、



ただしこの式の中で

$R^*$  および  $R^{**}$  の意味は式1および2に示した意味と同じであり、

$Z^*$  は互いに独立であって、単結合あるいは  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$  であり、

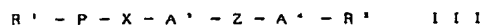
$l$  および  $m$  は互いに独立であって、0あるいは1であり、

液晶混合物は例えばキラル化合物のような他の添加剤およびさらに他の通常の添加剤を含有することも出来る。そのような添加剤の濃度は好ましくは7.5%より多くなく、特に5%より少ない。

式11は既知の及び新規な反応性のある液晶性の化合物を包括し、しかも本発明も式11の新規な反応性のある液晶性の化合物に関する。

特に、今までの既知の反応性のある液晶性の化合物はしばしば高い、あるいは極めて高い融点におよび多くの利用にはなお十分には高くない複屈折の値に特徴がある。

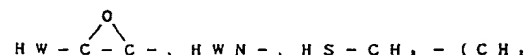
本発明者たちは広範囲な検討中に式111による化合物



が好ましい特性を有し、しかも特に複屈折および融点の特異な値を持っていることを見出した。

ただしこの式においては

$R^1$  は  $\text{CH}_3$ 、 $=\text{CH}-\text{COO}-$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 、



は1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレンあるいは3-フルオロ-1,4-フェニレンを示している。

本発明によって使用される液晶の中で式1-4の化合物の重量割合は好ましくは0-50%、特に0-40%である。

本発明による電気光学システムに使用される液晶混合物は好ましくは式Iの化合物を1-98%、特に5-95%含有する。液晶は好ましくは式Iの化合物を1-20%、しかしながら特に1-15%、しかも極めて特別には1-12%化合物を含有する。

当業者はネマチックあるいはネマチック形成物質の大量のプールから記載された液晶混合物用の添加剤を、複屈折  $\Delta n$  および/または常光線屈折率  $n_o$  および/または他の屈折率および/または粘性および/または誘電異方性および/または液晶の他のパラメーターが特殊な利用に最適化するという方法で選択することができる。

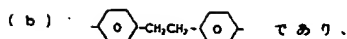
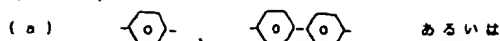
$W$  は  $-\text{COO}-$  であり、 $W$  はH、塩基あるいは1-5個の炭素をもつアルキル基であり、 $m$  は1-7である。

$P$  は12個迄の炭素原子を有するアルキレンであり、1あるいはそれ以上のCH<sub>2</sub>基が酸素で置換されていても良く、

$X$  は  $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$  あるいは単結合であり、

$R^1$  は置換していない、あるいはハロゲンで一置換あるいは多置換している1.5個迄の炭素原子を有するアルキルであり、この基のなかの1個あるいはそれ以上のCH<sub>2</sub>基が各々の場合におたがいに独立して、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{COO}-$  あるいは $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ で、しかも酸素原子がお互いに直接結合しないような方法で、あるいは $-\text{CN}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ で置換されても良く、あるいは $R^2$  が $R^1-Q-X$ に示した意味を有しており、

$A^1$  は置換していないあるいは1ないし4個のハロゲン原子で置換している可能性のある1,4-フェニレンあるいはナフタレン-2,6-ジイル基であり、 $A^2$  は



基 (a)、(b) 中の 1, 4-フェニレン基が CN あるいはハロゲンで置換されていることも可能であり、(a) および (b) 中の 1, 4-フェニレン基の 1 が 1 あるいは 2 個の CH 基が窒素で置換しても良いような 1, 4-フェニレン基で置換している可能性もあり、

Z は -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, あるいは単結合である、

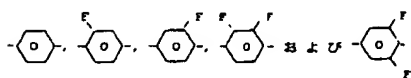
本発明による電気光学システムの反応性のある液晶性の成分が少なくとも 1 種の式 III による化合物を含有しており、その電気光学システムが特別に有利な特性を持っている。

式 III は式 III 1 - III 20 の 3 項を持つ反応性のある液晶性の化合物を包含する。

式 III 1 - III 10 の化合物中では、Phe' は 1, 4-フェニレングループを示し、



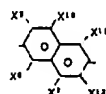
ただしこの式のなかでは X<sup>1</sup> - X<sup>4</sup> はおたがいに独立であり、H あるいはハロゲンを示し、



が好ましい。

式 III 11 - III 22 の中では、Phe'' は 1, 4-フェニレン基であり、置換されてない、あるいは CN あるいはハロゲンで一置換あるいは多置換されており、

式 III 15 - III 20 の中では、Nap' はナフタレン-2, 6-ジイル基であり、




R <sup>1</sup> -P-X-Phe'-Z-Phe''-Phe'''-R <sup>2</sup>	III 1
R <sup>1</sup> -P-X-Phe'-Z-Pyd-Phe''-R <sup>2</sup>	III 2
R <sup>1</sup> -P-X-Phe'-Z-Pyr-Phe''-R <sup>2</sup>	III 3
R <sup>1</sup> -P-X-Phe'-Z-Phe''-Pycl-R <sup>2</sup>	III 4
R <sup>1</sup> -P-X-Phe'-Z-Phe''-Pyr-R <sup>2</sup>	III 5
R <sup>1</sup> -P-X-Phe'-Z-Phe''-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe'''-R <sup>2</sup>	III 6
R <sup>1</sup> -P-X-Phe'-Z-Pyd-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe'''-R <sup>2</sup>	III 7
R <sup>1</sup> -P-X-Phe'-Z-Pyr-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe'''-R <sup>2</sup>	III 8
R <sup>1</sup> -P-X-Phe'-Z-Phe''-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Pyd-R <sup>2</sup>	III 9
R <sup>1</sup> -P-X-Phe'-Z-Phe''-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Pyr-R <sup>2</sup>	III 10

R <sup>1</sup> -P-X-Nap'-Z-Phe''-Phe'''-R <sup>2</sup>	III 11
R <sup>1</sup> -P-X-Nap'-Z-Pyd-Phe''-R <sup>2</sup>	III 12
R <sup>1</sup> -P-X-Nap'-Z-Pyr-Phe''-R <sup>2</sup>	III 13
R <sup>1</sup> -P-X-Nap'-Z-Phe''-Pyd-R <sup>2</sup>	III 14
R <sup>1</sup> -P-X-Nap'-Z-Phe''-Pyr-R <sup>2</sup>	III 15
R <sup>1</sup> -P-X-Nap'-Z-Phe''-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe'''-R <sup>2</sup>	III 16
R <sup>1</sup> -P-X-Nap'-Z-Pyd-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe'''-R <sup>2</sup>	III 17
R <sup>1</sup> -P-X-Nap'-Z-Pyr-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe'''-R <sup>2</sup>	III 18
R <sup>1</sup> -P-X-Nap'-Z-Phe''-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Pyd-R <sup>2</sup>	III 19
R <sup>1</sup> -P-X-Nap'-Z-Phe''-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Pyr-R <sup>2</sup>	III 20

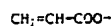
置換されてない、あるいは X' - X'' のうちの 4 個までがお互いに独立してハロゲンであり、その他が水素を示している。

式 III 1 - III 20 の化合物が好ましい。特に好ましいのは式 III 1 - III 3、III 6 - III 10、III 13 - III 15、III 18 - III 20、III 21 および III 22 であり、特に化合物 III 1、III 8、III 15 および III 20 が好ましい。

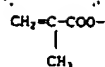
式 III 1 - III 20 の化合物のなかで、R' は C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、=CW-COO-, CH<sub>3</sub>、=CH-,

, HWN-, HS-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-, -COO- であり、W は H、塩素または 1-5 個の炭素をもつアルキル基であり、m は 1-7 である。

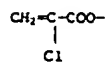
好ましくは R<sup>1</sup> はビニル基、アクリレート基、アミノ基、あるいはメルカプト基であり、特に好ましいのは R' の以下の意味である、







RI-2



RI-3



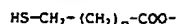
RI-4



RI-5



RI-6



RI-7

ここでアルキルとはC、-C、-アルキルであり、mは1-5である。

式I I I I - I I I 20の化合物のなかで、挿入基タイプの基Pは24個までの炭素原子を有するアルキレンであり、1個あるいはそれ以上の非隣接のCH<sub>2</sub>基が酸基で置換されていることもありうる。

Pがアルキレンの場合には、Pは直鎖、あるいは枝別れしていてもよい。特に好ましいPはエチレン、プロピレン、ブチレン、1-メチルプロピレン、2-メチルプロピレン、ペンチレン、1-メチルブチレン、

オクサーヘブチレン、1,6-ジオクサーヘブチレン、1,3,5-トリオクサーヘブチレン、1-オクサーオクチレン、2-オクサーオクチレン、3-オクサーオクチレン、4-オクサーオクチレン、1,3-ジオクサーオクチレン、1,4-ジオクサーノニレン、1,4-ジオクサーデシレン、1,4-ジオクサーウンデシレン、1,3,5-トリオクサーデシレンである。

Xは-O-、-S-、-C(=O)-、-O-C(=O)-、あるいは単結合であり、および特に-O-、-C(=O)-、-O-C(=O)-あるいは単結合である。Xが-O-、-S-、-O-C(=O)-である場合には、Qの隣接するCH<sub>2</sub>基は酸基原子で置換されていない。

Zは-C(=O)-、-O-C(=O)-、-CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>、-、あるいは単結合である。式I I I I - I I I 7およびI I I 15 - I I I 19の化合物にあっては、Zは好ましくは-C(=O)-、-O-C(=O)-、-CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>、-ある単結合であり、しかも特に-C(=O)-、-O-C(=O)-、あるいは単結合である。式I I I 8 - I I I 14およびI I I 20 - I I I 24の化合物では、Zは好ましくは-CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>、-あるいは単結合である。

2-メチルブチレン、ヘキシレン、2-エチルブチレン、1,3-ジメチルブチレン、ヘブチレン、1-メチルヘキシレン、2-メチルヘキシレン、3-メチルヘキシレン、4-メチルヘキシレン、5-メチルヘキシレン、6-メチルヘキシレン、オクチレン、3-エチルヘキシレン、ノニレン、1-メチルオクチレン、2-メチルオクチレン、7-メチルオクチレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、2-メチルウンデシレン、2,7,5-トリメチルノニレンあるいは3-プロピルノニレンである。

Pがモノーあるいはポリオクサアルキレンである場合には、Pは直鎖、あるいは枝別れしていてもよい。特に、Pは1-オクサーエチレン、1-オクサープロピレン、2-オクサープロピレン、1-オクサーブチレン、2-オクサーブチレン、1,3-ジオクサーブチレン、1-オクサーペンチレン、2-オクサーペンチレン、3-オキシペンチレン、2-オクサー3-メチルブチレン、1-オクサーヘキシレン、2-オクサーヘキシレン、3-オクサーヘキシレン、1,3-ジオクサーヘキシレン、1,4-ジオクサーヘキシレン、1,5-ジオクサーヘキシレン、1-オキシヘブチレン、2-オクサーヘブチレン、1,3-ジオクサーヘブチレン、1,4-ジオクサーヘブチレン、1,5-ジ

R'は置換されていないあるいはハロゲンで置換あるいは多置換されている15個までの炭素原子を有するアルキル基である可能性があり、これらの基の中の1個あるいはそれ以上のCH<sub>2</sub>基がおたがいに独立してそれぞれの場合に-O-、-S-、-C(=O)-、-O-C(=O)-、-C(=O)-あるいは-O-C(=O)-で酸基原子がおたがいに直接結合していないという方法で置換していてもよい。

R'がアルキル基あるいはアルコキシ基であるならば、それは直鎖あるいは枝別れしていてもよい。好ましくは直鎖であり、2,3,4,5,6,7あるいは8個の炭素原子を持ち、従って、好ましくはエチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘブチル、オクチル、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシあるいはオクトキシであり、さらにメチル、ノニル、デシル、ウンデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、メトキシ、ノノキシ、デコキシ、ウンデコキシ、ドデコキシ、トリデコキシあるいはテトラデコキシである。

R'がオクサアルキルであるならば、好ましくは直鎖状の2-オクサプロピル(=メトキシメチル)、2-オクサブチル(=エトキシメチル)あるいは3-オク

サブチル (= 2-メトキシエチル)、2-、3-あるいは4-オクサベンチル、2-、3-、4-あるいは5-オクサヘキシル、2-、3-、4-、5-あるいは6-オクサヘプチル、2-、3-、4-、5-、6-あるいは7-オクサオクチル、2-、3-、4-、5-、6-、7-あるいは8-オクサノニル、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-あるいは9-オクサデシルである。

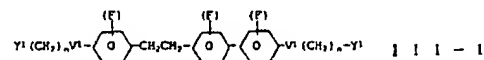
好ましい個別れた基  $R^1$  はイソプロピル、2-ブチル (= 1-メチルプロピル)、イソブチル (= 2-メチルプロピル)、2-メチルブチル、イソペンチル (= 3-メチルブチル)、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、2-エチルヘキシル、2-プロピルペンチル、2-オクチル、イソプロポキシ、2-メチルプロポキシ、2-メチルブトキシ、3-メチルブトキシ、2-メチルペントキシ、3-メチルペントキシ、2-エチルヘキソキシ、1-メチルヘキソキシ、2-オクチルオキシ、2-オクサ-3-メチルブチル、3-オクサ-4-メチルペンチル、4-メチルヘキシル、2-ノニル、2-デシル、2-ドデシル、6-メチルオクトキシ、6-メチルオクタノイルオキシ、5-メチルヘプチルオキシカルボニル、2-メチルブチルオキシ、3-メチルバレルイルオキシ、4-メチルヘ

キサノイルオキシ、2-クロロプロピオニルオキシ、2-クロロ-3-メチルブチルオキシ、2-クロロ-4-メチルバレルイルオキシ、2-クロロ-3-メチルバレルイルオキシ、2-メチル-3-オキシペンチル、2-メチル-3-オクサヘキシルである。

$R^1$  は極性の末端基であることも出来、また特に-CN、-Cl、-Fであることも可能である。 $R^1$  はまた-(L)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>、F<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>であることも出来て、ただしここでLは単結合、-O-あるいは-S-でありdは1あるいは2であり、eは0、1、2、3、4あるいは5である。

$R^1$  は上記の  $R^1-Q-X$  で示した意味の一を有することもある。 $R^1$  が場合によっては置換されていることもあるがアルキル基である場合には、 $R^1$  は好ましくはビニル基あるいはアクリレート基であり、他方  $R^1$  が  $R^1-Q-X$  の場合には、上で  $R^1$  に示した全ての意味が好ましい。

特に好ましいのは式 I I I による以下の反応性のある液晶性の化合物の小さい基である。



ただしこの式においては

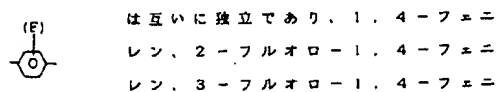
$Y^1$  は互いに独立であり、 $CH_3$ 、 $=CHCOO-$ 、 $CH_2=CH-$ あるいは $HS-CH_2-(CH_2)_nCOO-$ であり、

$V^1$  は互いに独立であり、-O-、-COO-、-OCO-、-S-あるいは単結合であり、

$W^1$  は互いに独立であり、水素、塩素あるいは $CH_3$ であり、

n は互いに独立であり、2-12であり、

m は互いに独立であり、1-7であり、さらに



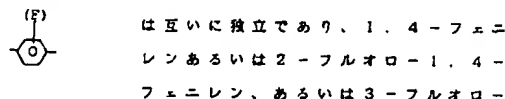
式 I I I - I による化合物はラテラルには置換されて

なくともよく、(全ての  $\text{C}_6\text{H}_4$  基は1, 4-フェニレンを意味する)あるいは1, 2あるいは3個の1, 4-フェニレン基が互いに独立に1, 2あるいは3個の弗素原子で置換されていても良い。ラテラルに弗素化した化合物が好ましい。

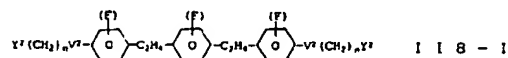
特に好ましいのは式 I I I - I による化合物であって、ただしこの式の中では

$Y^1$  は  $CH_3=CHCOO$  であり、

$V^1$  は酸素原子であり、



特に好ましいのは式 I I I B による以下の化合物の小さな基である。



ただしこの式においては

$Y^2$  は互いに独立であり、 $CH_3=CHCOO-$ 、 $CH_2=CH-$ あるいは $HS-CH_2-(CH_2)_nCOO-$ であり、

$V^2$  は互いに独立であり、-O-あるいは単結合であり、

n は互いに独立であり、2-12であり、さらに



は I I I I - I に示した意味を有する。

この式による化合物はラテラルには置換されてなくともよく、

(全ての 基は 1, 4-フェニレンを意味する) あるいは 1, 2 あるいは 3 個の 1, 4-フェニレン基が互いに独立に 1, 2 あるいは 3 個の芳香原子で置換されていても良い。ラテラルに芳香化した化合物が好ましい。

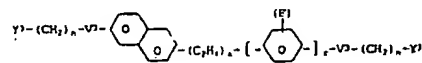
特に好ましいのは式 I I I B - I による化合物であって、ただし

$Y^1$  は  $CH_2 = CHCOO-$  であり、

$V^1$  は  $-O-$  である。

式 I I I B - I による化合物は特に有利な融点を示している。

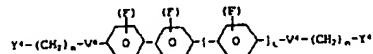
特に好ましいのは以下の式によるその他の化合物である。



ただしこの式においては

$Y^2$  は互いに独立であり、 $CH_2 = CW^2COO-$ 、

特に好ましいのは以下の式による反応性のある液晶性の化合物の以下の小さい群である。



ただしこの式においては

$Y^3$  は互いに独立であり、 $CH_2 = CW^3COO-$ 、

$CH_2 = CH-$  あるいは  $HSCCH_2 (CH_2)_nCOO-$  であり、

$V^3$  は互いに独立であり、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$  あるいは単結合であり、

$W^3$  は互いに独立であり、水素、 $CH_3$  あるいは塩素であり、

$m$  は互いに独立であり、1-7 であり、

$n$  は互いに独立であり、1-12 であり、

$t$  は 0、1 あるいは 2 でありさらに



は I I I I - I に示した意味を有する。こ

のタイプの化合物を式 I I I I が部分的にカバーしている。

この式による化合物はラテラルには置換されてなくともよく、

(全ての 基は 1, 4-フェニレンを意味する) あるいは 1, 2 あるいは 3 個の 1, 4-フェ

$CH_2 = CH-$  あるいは  $HSCCH_2 (CH_2)_nCOO-$  であり、

$V^2$  は互いに独立であり、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$  あるいは単結合であり、

$a$  は 0 あるいは 1 であり、

$n$  は互いに独立であり、2-12 であり、さらに

$r$  は 1 あるいは 2 であり、

$m$  は互いに独立であり、1-7 であり



は I I I I - I に示した意味を有する。

このタイプの化合物を式 I I I I I ( $r=2$ ) が部分的にカバーしている。特に好ましいのはこのタイプの化合物であり、

ただしこの式においては

$Y^3$  は  $CH_2 = CW^3COO-$  であり、

$n$  は互いに独立であって、3-11 であり、特に 4、5、6、7 あるいは 8 であり、

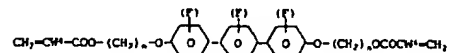
$V^3$  は  $-O-$  あるいは単結合であり、

$r$  は 1 である。

この特異的な従属基の化合物は融点および複屈折の有利な値に特徴を有している。

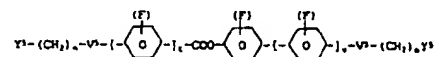
ニレン基が互いに独立に 1, 2 あるいは 3 個の芳香原子で置換されていても良い。ラテラルに芳香化した化合物が好ましい。

特に好ましいのは以下の化合物のやや小さい群である。



この特異的な従属基の化合物は融点および複屈折の有利な値に特徴を有している。

特に好ましいのは以下の式による反応性のある液晶性の化合物の以下の小さい群である。



ただしこの式においては

$Y^3$  は互いに独立であり、 $CH_2 = CW^3COO-$ 、 $CH_2 = CH-$  あるいは  $HSCCH_2 (CH_2)_nCOO-$  であり、

$V^3$  は互いに独立であり、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$  あるいは単結合であり、

$W^3$  は互いに独立であり、水素、 $CH_3$  あるいは塩素





はモノ弗化およびジ弗化 1, 3-フェニレンの全ての異性体から成る。

式 I による反応性のある液晶性の化合物および特に式 I-1 による特に好ましい化合物および、好ましい従属クラスによる好ましい化合物はそれ自身公知の方法で、しかも例えばハウベン・ヴァイル (Houben-Weyl) 著、有機化学の方法、テーマ (Thieme) - 出版社 シュツットガルト (Stuttgart) の様な権威的な著作に記載されている方法によって合成することができる。一部の特異な方法は実施例から得ることができる。

これ以降およびこれ以前では、記載したすべての百分率表示は重量%である。温度はすべてセシ温度である。

以下の実施例は発明を説明するためであって、これを制限するものではない。

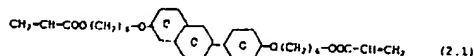
### 实施例 1

ダイアグラム 1 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (1) を合成した。

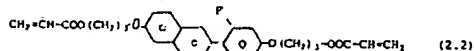


2) が得られた。

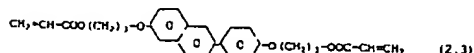
ダイアグラム 2 に示した 1 連の反応工程を経て、以下の化合物を合成した。



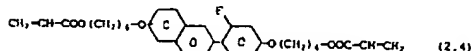
K 80 . 1 S ( 6 6 . 3 ) S 4 1 1 1 . 9 I



K 6 0 . 5 I



K 80.8 S. 113.8 I



K 6 5 ( S . 6 1 . 1 N 6 3 ) J

### 实施例 3

ダイアグラム 3 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (3) を合成した。

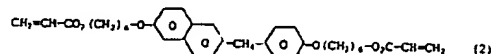
## 特表平6-507987 (24)

PD (Ph), はテトラキストリフェニルフォスフィン  
 バラジウムを示し、△は加熱を意味する。

ダイアグラム 1 の工程 8 では、工程 5 で得たフェニルエーテル 1 モルおよびアクリロイルクロライド 1.1 モルをジクロールメタン 1 l に溶解する。トリエテルアミン 1.1 モルを添加し、その混合物を 3 時間室温で攪拌する。水による加工処理作業およびカラムクロマトグラフィの結果 (1) が得られた。

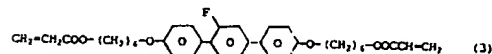
### 变例 2

ダイアグラム 2 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (2) を合成した。



TEAはトリエチルアミン、DCMはジクロロメタン  
rは室温を意味する。

ダイアグラム 2 の工程 4 では、工程 3 で得たアルコール 1 モルとアクリロイルクロライド 2.1 モルをジクロールメタン 2 l に溶解した混合物にトリエチルアミン 2.2 モルを滴下添加した。2.4 時間後に反応混合物を水で洗浄し、カラムクロマトグラフィーの結晶



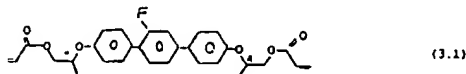
この物質は以下のような相シーケンスを持っていた。

K 70 S 140 I

DMEはシメトキシエタンを示す。

ダイアグラム 3 の工程 5 では、ダイアグラム 3 の工程 4 で得たヒドロキシターフェニル 1 モルとアクリロイルクロライド 2. 1 モルをジクロールメタン 2 l に溶解した溶液にトリエチルアミン 2. 2 モルを滴下添加した。室温で 4 時間攪拌した。水による加工処理作業およびカラムクロマトグラフィーの結果 (3) が得られた。

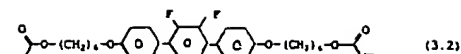
以下の化合物が同様にして得られた。



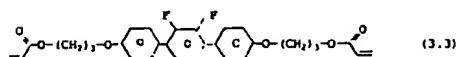
(3. 1) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 82 . 3 I

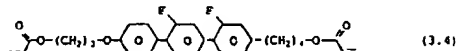
・を付けた炭素原子は不斉炭素原子であり、(R) (S) である。



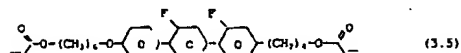
(3.2) は以下の相シーケンスを持っていた。  
K 76.9 S 122.7 I



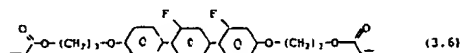
(3.3) の融点 K 93 S



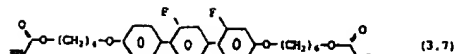
(3.4) は以下の相シーケンスを持っていた。  
K 82 N 81.9 I



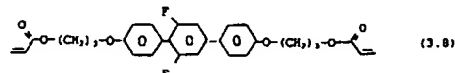
(3.5) は以下の相シーケンスを持っていた。  
K 36.2 S S 54.6 N 79.6 I



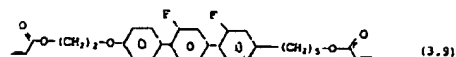
(3.6) は以下の相シーケンスを持っていた。  
K 94 N 106 I



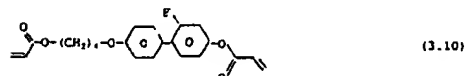
(3.7) は以下の相シーケンスを持っていた。  
K 75.3 S 96.9 N 104.9 I



(3.8) は以下の相シーケンスを持っていた。  
K 99.3 N 102.6 I



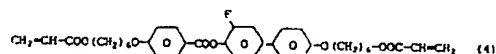
(3.9) は以下の相シーケンスを持っていた。  
K 67 I



(3.10) は以下の相シーケンスを持っていた。  
K 45.6 I

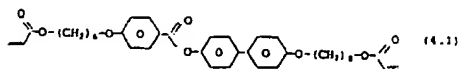
#### 実施例 4

ダイアグラム 4 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (4) を合成した。

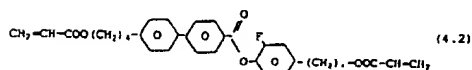


ダイアグラム 4 の工程 4 では、ダイアグラム 4 の工程 3 で得たエステルとアクリロイルクロライド 2.1 モルをワクロールメタン 2 l に溶解した溶液にトリエチルアミン 2.2 モルを滴下添加した。室温で 4 時間攪拌した。水による加工処理作業およびカラムクロマトグラフィーの結果 (4) が得られた。

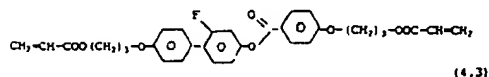
以下の化合物が同様にして得られた。



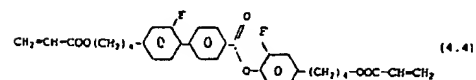
(4.1) は以下の相シーケンスを持っていた。  
K 87 S. 145 N 170 I



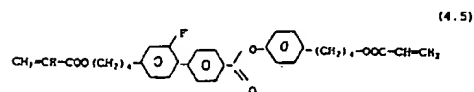
(4.2) は以下の相シーケンスを持っていた。  
K 44.4 S. 70.2 N 104.5 I



(4.3) は以下の相シーケンスを持っていた。  
K 68 N 133 I



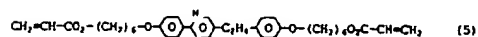
(4.4) は以下の相シーケンスを持っていた。  
K 45.7 N 75.4 I



(4.5) は以下の相シーケンスを持っていた。  
K 49.9 N 89.7 I

#### 実施例 5

ダイアグラム 5 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (5) を合成した。

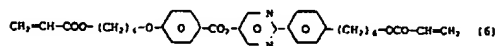


工程 4 ではダイアグラム 5 の工程 3 で得た置換したビ

リミジン 1 モルとアクリロイルクロライド 2. 1 モルをジクロロメタン 2 l に溶解した溶液にトリエチルアミン 2. 2 モルを滴下添加した。室温で 4 時間攪拌した。水による加工処理作業およびカラムクロマトグラフィーの結果 (5) が得られた。

#### 実施例 6

ダイアグラム 6 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (6) を合成した。



B u l l はブチルリチウムであり、B (O M e) はトリメチルボレートである。

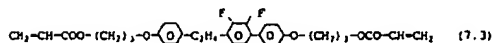
工程 4 ではダイアグラム 6 の工程 3 で得られた置換したピリミジン 1 モルとアクリロイルクロライド 2. 1 モルをジクロロメタン 2 l に溶解した溶液にトリエチルアミン 2. 2 モルを滴下添加し、室温で 4 時間攪拌した。水による加工処理作業およびカラムクロマトグラフィーの結果 (6) が得られた。

#### 実施例 7

ダイアグラム 7 に示した 1 連の反応工程を経て、反応

(7. 2) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 53 S A. 79. 4 I

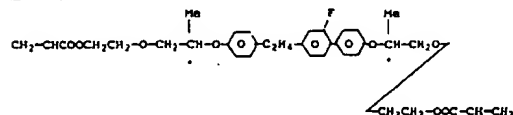


(7. 3) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 55 S 57 N 62 I

#### 実施例 8

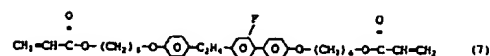
ダイアグラム 8 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (8) を合成した。



T H F はテトラヒドロフランであり、B r - C H<sub>3</sub> - C H<sub>3</sub> - T H P は 2-ブromo-1-(テトラヒドロピラニル)-エタノールであり、A. ホップマン (H o p p m a n n) 著、テトラヘドロン (T e t r a h e d r o n) 3.4 (1978) 1723 に記載されている方法によって合成した。

工程 5 ではダイアグラム 8 の工程 4 で得られたジオー

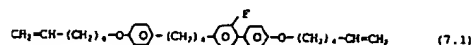
性のある液晶性の化合物 (7) を合成し、この物は以下の相シーケンスを持っていた。



K 39 S 58 S' 85 I (スメクティック相の対称は未決定である。)

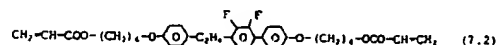
工程 4 ではダイアグラム 4 の工程 3 で得られたエチレン結合の化合物 1 モルとアクリロイルクロライド 2. 1 モルをジクロロメタン 2 l に溶解した溶液にトリエチルアミン 2. 2 モルを滴下添加した。室温で 4 時間攪拌した。水による加工処理作業およびカラムクロマトグラフィーの結果 (7) が得られた。

以下の化合物が同様に得られた。



(7. 1) は以下の相シーケンスを持っていた。

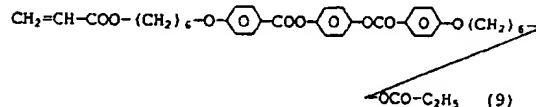
K 58 S 80 S' 107 I (スメクティック相の対称は未決定である。)



ル 1 モルとアクリロイルクロライド 2. 1 モルをジクロロメタン 2 l に溶解した溶液にトリエチルアミン 2. 2 モルを滴下添加した。室温で 4 時間攪拌した。水による加工処理作業およびカラムクロマトグラフィーの結果 (8) が得られた。

#### 実施例 9

ダイアグラム 9 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (9) を合成した。



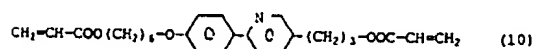
E t, N は (C H<sub>3</sub>, C H<sub>3</sub>)、N である。

化合物 (9) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 112 N 150 I

#### 実施例 10

ダイアグラム 10 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (10) を合成した。

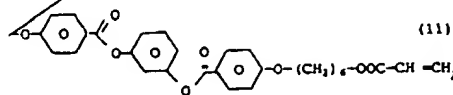


## ダイアグラム1

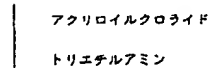
化合物 (10) は以下の相シーケンスを持っていた。  
K 58 (S 39) I

## 実施例11

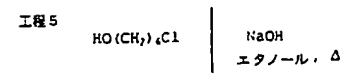
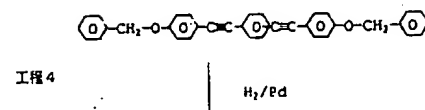
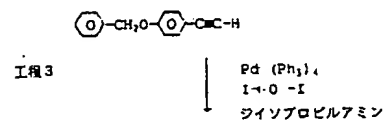
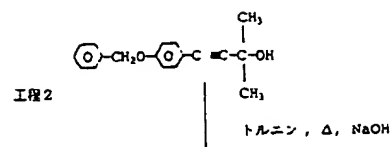
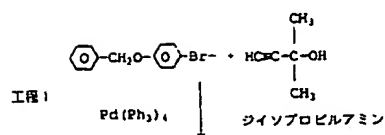
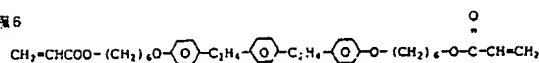
ダイアグラム11に示した1連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (11) を合成した。



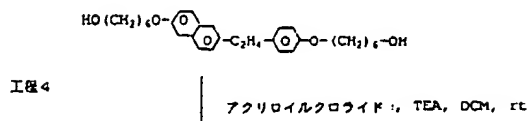
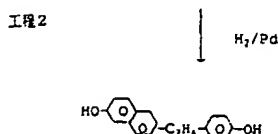
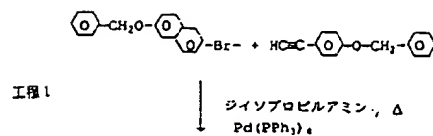
化合物 (11) は以下の相シーケンスを持っていた。  
K 48.7 I



## 工程6

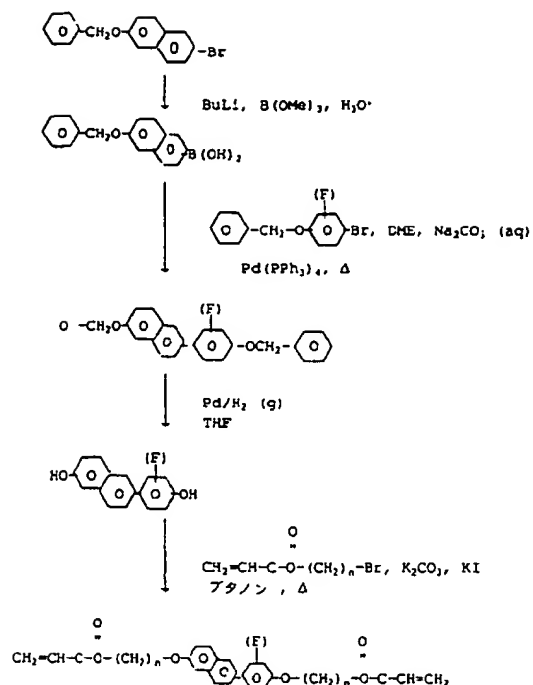


## ダイアグラム2

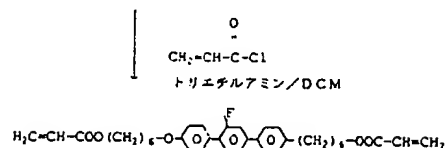




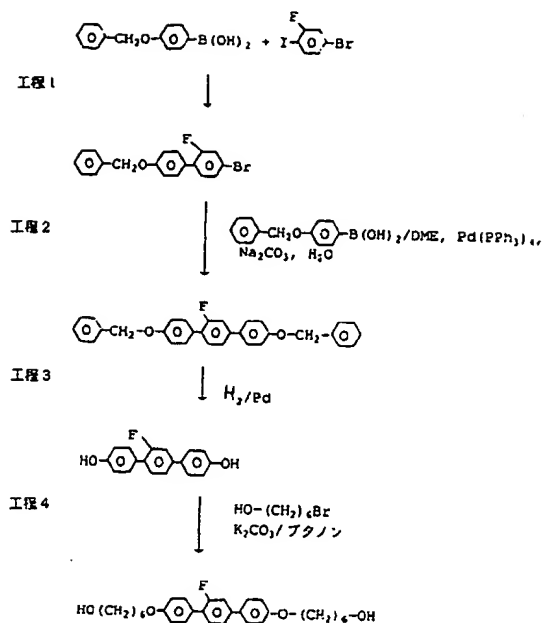
## ダイアグラム2a



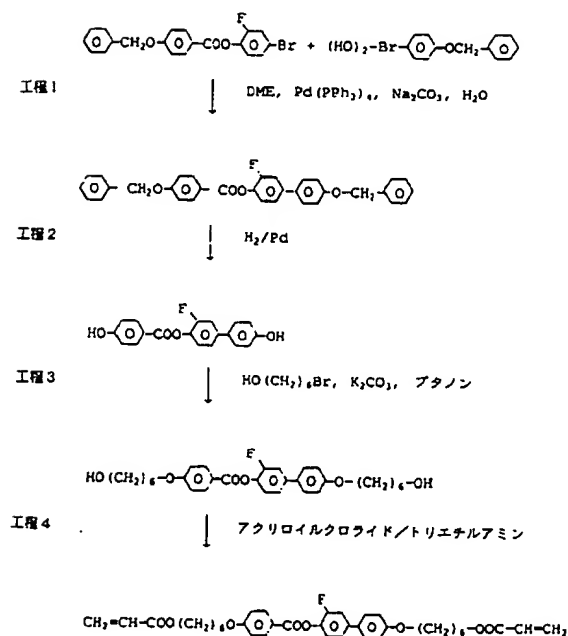
工程5

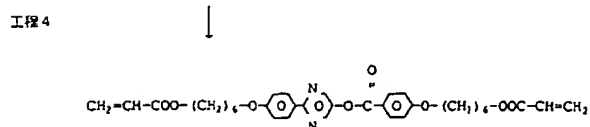


## ダイアグラム3

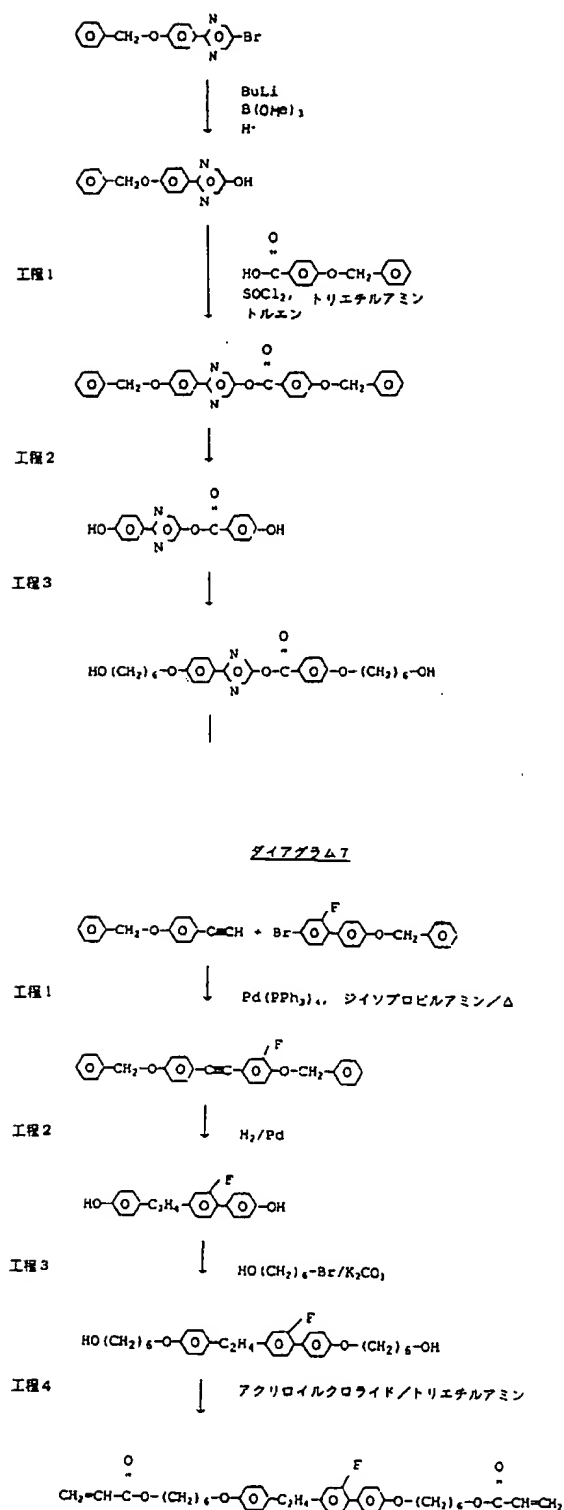


## ダイアグラム4

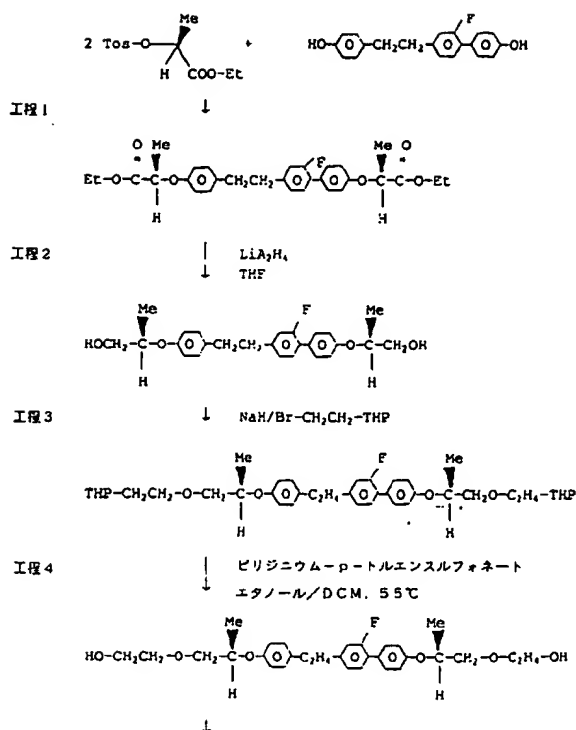


$$\text{Br}-\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{N} \end{array}-\text{Br} + \text{Li}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$$


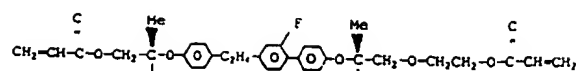
ダイアグラム7



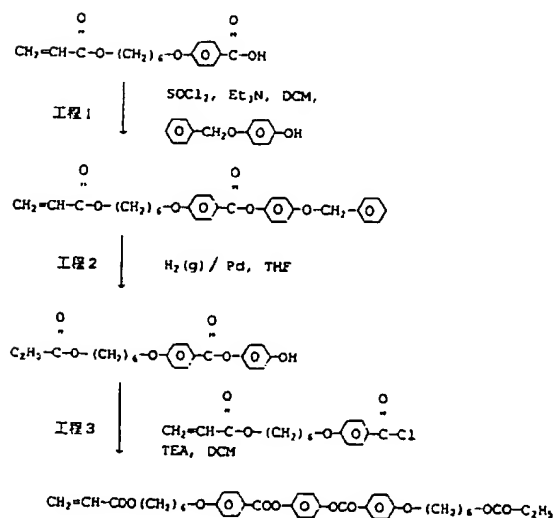
ダイアグラム 8



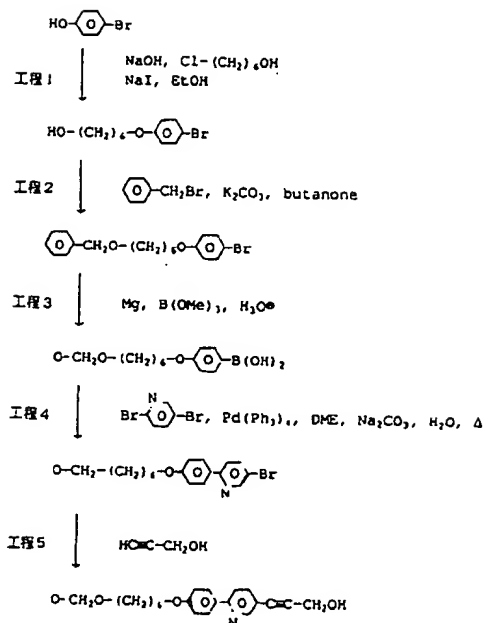
工程 5



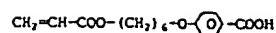
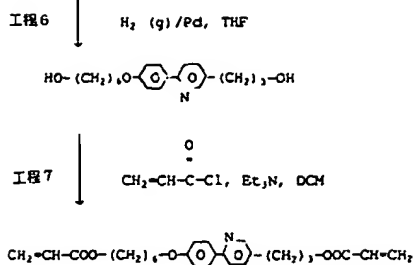
ダイアグラム 9



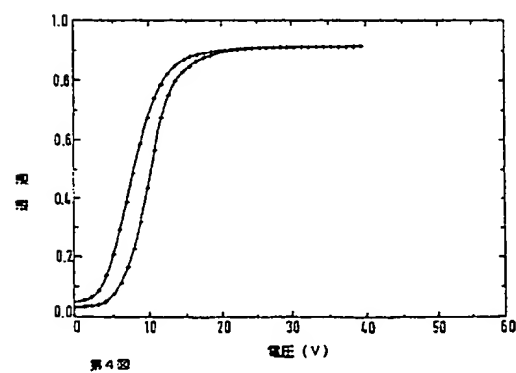
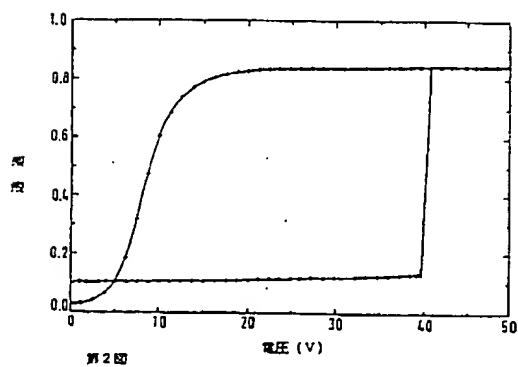
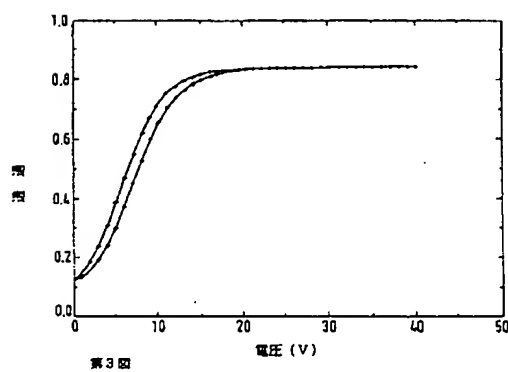
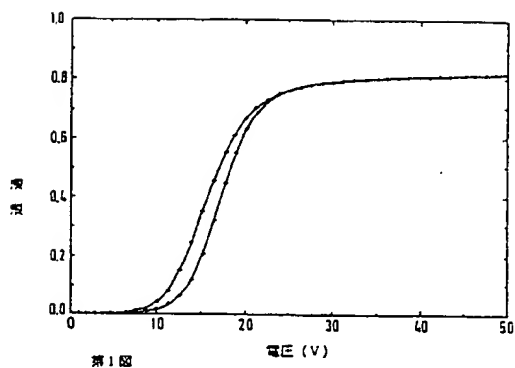
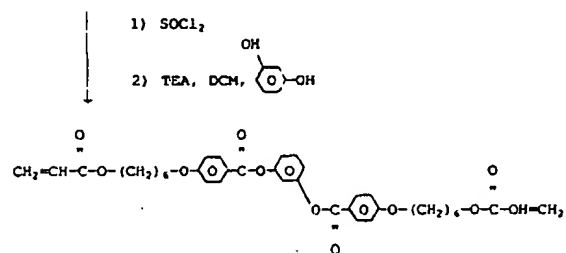
ダイアグラム 10

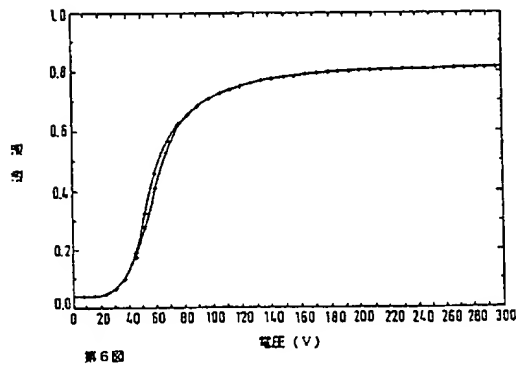
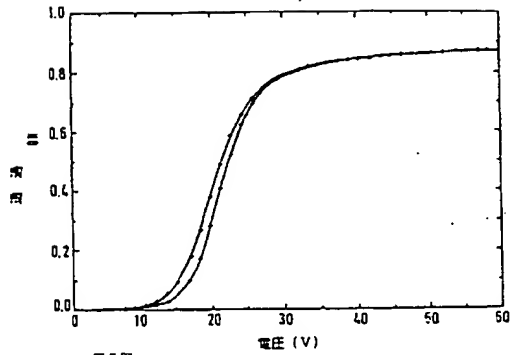


ダイアグラム11



( D. J. ブリオア (Broer), J. ボーベン (Boven), G. N. モル (Moll), G. チャラ (Challa), マクロモレキュラーレヒエミー (Makromol. Chem.) (1982) 183 231 に記載されている方法によって合成した。 )





## 国際調査報告

PCT/EP 93/00989

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER			
Inventor: 5. C09K19/54; C09K19/20; C09K19/14; C09K19/12; C09K19/32; C09K19/34			
2. FIELD OF SEARCH			
Classification System: C09K; G02F			
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Character or Designation, in whole or in part, where appropriate, of the document(s) referred to	Reference to Class No.	
E, P	EP, A, 0 484 972 (CANON K.K.) 13 May 1992 see page 6, line 5 - line 9 see page 6, line 35 - page 10, line 48 see page 19 - page 24 see page 25, line 30 - page 31, line 44 see page 33, line 52 - page 34, line 25	1-3, 6-8	
Y	WO, A, 9 105 029 (MERCK) 18 April 1991 see page 1, line 1 - page 2, line 21 see claims 1, 7-14	1, 4-7	
P, Y	DE, A, 4 104 183 (MERCK) 30 July 1992 see page 3, line 22 - page 4, line 23 see page 15, line 40 - page 16, line 2	1, 4-7	
<p>* Excerpt (abstract) of each document is given.</p> <p>* Documents published after the international filing date of the invention are not to be considered as prior art for the purposes of the examination of the patentability of the invention.</p> <p>* Documents published before the international filing date of the invention are not to be considered as prior art for the purposes of the examination of the patentability of the invention.</p> <p>* Documents published after the international filing date of the invention are not to be considered as prior art for the purposes of the examination of the patentability of the invention.</p> <p>* Documents published before the international filing date of the invention are not to be considered as prior art for the purposes of the examination of the patentability of the invention.</p> <p>* Documents published after the international filing date of the invention are not to be considered as prior art for the purposes of the examination of the patentability of the invention.</p> <p>* Documents published before the international filing date of the invention are not to be considered as prior art for the purposes of the examination of the patentability of the invention.</p>			
IV. CERTIFICATION			
Date of the actual completion of the international search		Date of the actual completion of the international search	
30 JUNE 1993		8 5 08 93	
International Searching Authority		Signature of International Searching Authority	
EUROPEAN PATENT OFFICE		BOULON A.F.J.	

Form PCT/EP 93/00989

PCT/EP 93/00989			
1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER			
Inventor: 5. C09K19/54; C09K19/20; C09K19/14; C09K19/12; C09K19/32; C09K19/34			
2. FIELD OF SEARCH			
Classification System: C09K; G02F			
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Character or Designation, in whole or in part, where appropriate, of the document(s) referred to	Reference to Class No.	
P, Y	EP, A, 0 506 176 (M.V. PHILIPS) 02 September 1992 see column 1, line 37 - column 2, line 19 see column 2, line 52 - column 3, line 28 see figures 1, 2; examples 1-4	1-3, 5-7	
Y, P	EP, A, 0 484 116 (SEIKO EPSON) 3 June 1992 see page 3, line 41 - page 5, line 2	1-3, 6, 7	
Y	LIQUID CRYSTALS vol. 10, no. 6, December 1991, LONDON pages 835 - 847 R.A.M. HIGHT 'DIELECTRIC RELAXATION OF LIQUID CRYSTAL MOLECULES IN ANISOTROPIC ENVIRONMENTS' see page 835 - page 836 see page 841 - page 847	1, 2, 5	
K		8	

Form PCT/EP 93/00989

## 国際調査報告

EP 9300989  
SA 73638

This report contains the results of the international search conducted by the international searching authority for the purposes of the examination of the patentability of the invention.

The documents are as contained in the International Search Report (ISR) of the International Searching Authority (ISA).

The International Searching Authority (ISA) is not responsible for the accuracy of the information contained in this report.

30/06/93

Priority document	Publication date	Priority document	Publication date
EP-A-0484972	13-05-92	JP-A-5005905	14-01-93
WO-A-9105029	18-04-91	DE-A-3835107	02-05-91
		DE-A-4000471	11-07-91
		DE-A-4000723	18-07-91
		DE-A-4001023	18-07-91
		DE-A-4001539	25-07-91
		DE-A-4001540	25-07-91
		DE-A-4001541	25-07-91
		DE-A-4001683	25-07-91
		DE-A-4001843	25-07-91
		DE-A-4002146	01-08-91
		DE-A-4002336	22-08-91
		CA-A-2042603	03-04-91
		EP-A-0452480	23-10-91
		JP-T-4502781	23-05-92
		DE-A-4034590	02-05-91
		DE-A-4038767	13-06-91
		DE-A-4100237	11-07-91
		GB-A-1051926	05-06-91
		GB-A-2236759	17-04-91
DE-A-4104183	30-07-92	JP-A-4337385	25-11-92
EP-A-0506176	30-09-92	JP-A-5072416	26-03-93
		US-A-5204763	20-04-93
EP-A-0488116	03-06-92	JP-A-5119302	18-05-92

Form PCT/EP 93/00989

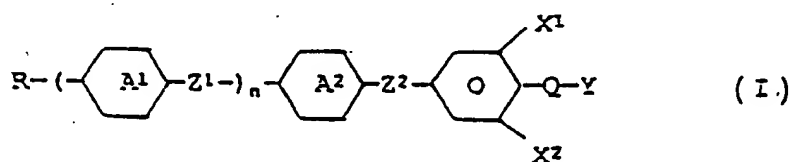




## INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<p>(51) International Patent Classification <sup>5</sup> : C09K 19/54, G02F 1/1333 C09K 19/38, 19/32, 19/20 C09K 19/14, 19/12, 19/34</p>	A1	<p>(11) International Publication Number: <b>WO 93/22397</b></p> <p>(43) International Publication Date: 11 November 1993 (11.11.93)</p>
<p>(21) International Application Number: PCT/EP93/00989</p> <p>(22) International Filing Date: 23 April 1993 (23.04.93)</p> <p>(30) Priority data: 92107137.9 27 April 1992 (27.04.92) EP</p> <p>(34) Countries for which the regional or international application was filed: DE et al.</p> <p>(71) Applicant (for all designated States except US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Straße 250, Postfach 4119, D-6100 Darmstadt (DE).</p> <p>(72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only) : COATES, David [GB/GB]; 87 Sopwith Crescent, Merley, Wimborne, Dorset BH12 3SW (GB). PARRI, Owain, Llyr [GB/GB]; 45 Houlton Road, Poole, Dorset BH15 2LN (GB). GREENFIELD, Simon [GB/GB]; 2 Blackbird Close, Creekmoor, Poole BH17 7YA (GB). TILLIN, Martin, David [GB/GB]; Flat 1, 7 Eldon Place, Westbourne, Bournemouth, Dorset BH4 9AZ (GB). GOULDING, Mark, John [GB/GB]; Flat 3, 20 Durrant Road, Lower Parkstone, Poole BH14 8TP (GB). NOLAN, Patrick [GB/GB]; 16 Colbourne Close, Baiter Park, Poole BH15 1UF (GB).</p>		<p>(81) Designated States: JP, US, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Published With international search report.</p>

(54) Title: ELECTROOPTICAL LIQUID CRYSTAL SYSTEM



## (57) Abstract

Electrooptical system with improved switching time especially at low temperatures: which between 2 electrode layers contains a PDLC film comprising a liquid crystal mixture forming microdroplets in an optically isotropic, transparent polymer matrix, the precursor of the PDLC film comprises one or more monomers, oligomers and/or prepolymers and a photoinitiator, and is cured photoradically, the liquid crystal mixture of which comprises one or more compounds of formula (I) in which Z<sup>1</sup> and Z<sup>2</sup>, independently of one another, are a single bond, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -COO-, -OCO- or -C≡C-, (a) and (b), independently of one another, are trans-1,4-cyclohexylene, 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene, 3-fluoro-1,4-phenylene, 2,3-difluoro-1,4-phenylene or 3,5-difluoro-1,4-phenylene and one of (a) and (b) may also be pyrimidine-2,5-diyl, pyridine-2,5-diyl or trans-1,3-dioxane-2,5-diyl, X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup>, independently from one another, are H or F, Q is -CF<sub>2</sub>, -OCF<sub>2</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, -OC<sub>2</sub>F<sub>4</sub> or a single bond, Y is -H, -F, -Cl or -CN, n is 0, 1 or 2 and R is alkyl having up to 13 C atoms, in which one or two non-adjacent CH<sub>2</sub> groups can also be replaced by -O- and/or -CH=CH- and additionally one or more reactive liquid crystalline compounds preferably containing terminal ene-group.

**FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY**

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	FR	France	MR	Mauritania
AU	Australia	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	United Kingdom	NL	Netherlands
BE	Belgium	GN	Guinea	NO	Norway
BF	Burkina Faso	GR	Greece	NZ	New Zealand
BG	Bulgaria	HU	Hungary	PL	Poland
BJ	Benin	IE	Ireland	PT	Portugal
BR	Brazil	IT	Italy	RO	Romania
CA	Canada	JP	Japan	RU	Russian Federation
CF	Central African Republic	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CG	Congo	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CH	Switzerland	KZ	Kazakhstan	SK	Slovak Republic
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Czechoslovakia	LU	Luxembourg	TD	Chad
CZ	Czech Republic	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Germany	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DK	Denmark	ML	Mali	US	United States of America
ES	Spain	MN	Mongolia	VN	Viet Nam
FI	Finland				

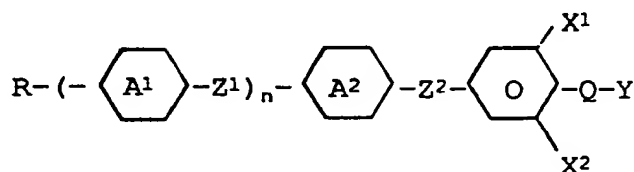


**ELECTROOPTICAL LIQUID CRYSTAL SYSTEM**

The invention relates to an electrooptical liquid system

- 5       - which between 2 electrode layers contains a PDLC film comprising a liquid crystal mixture forming microdroplets in an optically isotropic, transparent polymer matrix,
- 10       - in which one of the refractive indices of the liquid crystal mixture is matched to the refractive index of the polymer matrix,
- 15       - which exhibits an electrically switchable transparency which is essentially independent of the polarization of the incident light,
- 20       - the precursor of the PDLC film of which comprises one or more monomers, oligomers and/or prepolymers and a photo-initiator, and is cured photoradically, and
- the liquid crystal mixture of which comprises one or more compounds of the formula I

25



I

in which

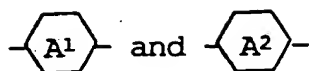
30

- 2 -

 $Z^1$  and  $Z^2$ 

independently of one another, are a single bond,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OCO}-$  or  $-\text{C}=\text{C}-$ ,

5



independently of one another, are trans-1,4-cyclohexylene, 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene, 3-fluoro-1,4-phenylene, 2,3-difluoro-1,4-phenylene or 3,5-difluoro-1,4-phenylene and one of  $-\text{A}^1-$  and  $-\text{A}^2-$  may also be pyrimidine-2,5-diyl, pyridine-2,5-diyl or trans-1,3-dioxane-2,5-diyl,

10

15

 $X^1$  and  $X^2$ 

independently from one another, are H or F,

Q

is  $\text{CF}_2$ ,  $\text{OCF}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4$ ,  $\text{OC}_2\text{F}_4$  or a single bond,

20

Y

is H, F, Cl or CN,

n

is 0, 1 or 2, and

25

R

is alkyl having up to 13 C atoms, in which one or two non-adjacent  $\text{CH}_2$  groups can also be replaced by  $-\text{O}-$  and/or  $-\text{CH}=\text{CH}-$ .

30

The preparation of PDLC (= polymer dispersed liquid crystal) films is described, for example, in US 4,688,900, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Nonlin. Optic, 157, 1988, 427-441, WO 89/06264 and EP 0,272,585. In the so-called PIPS technology (= polymerization-induced phase separation) the liquid crystal mixture is first homogenously mixed with monomers and/or oligomers of the matrix-forming material; phase-separation is then induced by polymerization. Differentiation must further be made between TIPS (temperature-induced phase separation) and SIPS (solvent-induced phase separation) (Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt. 157 (1988) 427) both being also methods to produce PDLC films.

The process of preparation must be controlled very carefully in order to obtain systems with good electrooptical properties. F.G. Yamagishi et al., SPIE Vol. 1080, Liquid Crystal Chemistry, Physics and Applications, 1989, p.24 differentiate between a "Swiss cheese" and a "polymer ball" morphology. In the latter one, the polymer matrix consists of small polymer particles or "balls" being connected or merging into each other while in the Swiss cheese system, the polymer matrix is continuous and exhibits well defined, more or less spherical voids containing the liquid crystal. The Swiss cheese morphology is preferred because it exhibits a reversible electrooptical characteristic line while the polymer ball system shows a distinct hysteresis generally leading to a drastic deterioration of the electrooptical characteristic line when comparing the virgin and the second run.

According to Yamagishi et al., loc. cit., the Swiss cheese morphology is promoted in case the polymerization reaction runs via a step mechanism, and in WO 89/06264 it is pointed out that the step mechanism is favoured in case the precursor  
5 of the polymer matrix consists of multifunctional acrylates and multifunctional mercaptanes.

In PDLC films, one of the refractive indices of the liquid crystal mixture, customarily the ordinary refractive index  $n_o$ ,  
10 is selected in such a way that it more or less coincides with the refractive index  $n_p$  of the polymeric matrix. If no voltage is applied to the electrodes, the liquid crystal molecules in the droplets exhibit a distorted alignment, and incident light is scattered at the phase boundary between the poly-  
15 meric and liquid crystal phases.

On applying a voltage, the liquid crystal molecules are aligned parallel to the field and perpendicular to the E vector of the transmitted light. Normally incident light  
20 (viewing angle  $\theta = 0^\circ$ ) now sees an optically isotropic medium and appears transparent.

No polarisers are required for operating PDLC systems, as a result of which these systems have high transmission. PDLC  
25 systems provided with active matrix addressing have been proposed on the basis of these favourable transmission properties in particular for projection applications, but in addition also for displays having high information content and for further applications.

The liquid crystal mixtures used for producing PDLC systems have to meet a wide range of demands. One of the refractive indices of the liquid crystal mixture is selected such that it matches with the refractive index of the polymer matrix.

5 The term matching of refractive indices used here covers not only the case  $n_o$  (resp. another refractive index of the liquid crystal mixture)  $\sim n_p$ , but also the condition  $n_o$  (resp. another refractive index of the liquid crystal mixture)  $< n_p$  which is sometimes chosen to reduce off-axis haze and enlarge

10 the view angle as is described, for example, in EP 0,409,442.

The liquid crystal mixture preferably has a positive dielectric anisotropy but the use of dielectrically negative liquid crystal mixtures (see, for example, WO 91/01511) or

15 two-frequency liquid crystal mixtures (see, for example, N.A. Vaz et al., J. Appl. Phys. 65, 1989, 5043) is also discussed.

Furthermore, the liquid crystal mixture should have a high clearing point, a broad nematic range, no smectic phases down

20 to low temperatures and a high stability and should be distinguished by an optical anisotropy  $\Delta n$  and a flow viscosity  $\eta$  which can be optimized with respect to the particular application, and by a high electrical anisotropy.

25 A series of matrix materials and polymerization processes have hitherto been proposed for producing PDLC systems. The PIPS, SIPS and TIPS technologies are described in some detail in Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Optics, 157, 1988, 427. The PDLC systems described in Mol. Cryst. Liq. Cryst.

30

Inc. Nonlin. Optics, 157, 1988, 427 are based on an epoxy film, while in EP 0,272,585 acrylate systems are given. The PDLC system of WO 89/06264 is based on multifunctional acrylates and multifunctional thioles, and Y. Hirai et al., SPIE Vol. 1257, Liquid Crystal Displays and Applications, 1990, p.2 describe PDLC systems the precursor of the polymer matrix of which being based on monomers and oligomers. Further suitable matrix materials are described, for example, in US 3,935,337, WO 91/13126 and in further references.

10

Electrooptical systems containing PDLC films can be addressed passively or actively. Active driving schemes employing an active matrix having nonlinear addressing elements like, for example, TFT transistors integrated with the image point, are especially useful for displays with high information content.

15

When the PDLC system is addressed by means of an active matrix, a further far reaching criterion is added to the requirements listed so far which must be fulfilled by the cured polymer and the liquid crystal mixture being embedded in microdroplets. This is related to the fact that each image point represents a capacitive load with respect to the particular active nonlinear element, which is charged at the rhythm of the addressing cycle. In this cycle, it is of paramount importance that the voltage applied to an addressed image point drops only slightly until the image point is again charged in the next addressing cycle. A quantitative measure of the drop in voltage applied to an image point is the so-called holding ratio (HR) which is defined as the

25  
30

ratio of the drop in voltage across an image point in the nonaddressed state and the voltage applied; a process for determining the HR is given, for example, in Rieger, B. et al., Conference Proceeding der Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle (Freiburg Symposium on Liquid Crystals),  
5 Freiburg 1989. Electrooptical systems having a low or relatively low HR show insufficient contrast.

A further serious problem is often that the liquid crystal  
10 mixture has insufficient miscibility with the monomers, oligomers and/or prepolymers of the polymer used for forming the matrix, which limits in particular the use of PIPS technology in microdroplet matrix systems.

A further disadvantage is in particular that the liquid  
15 crystal mixture or individual components of the liquid crystal mixture are in many cases distinguished by an excessively high and/or significantly temperature dependent solubility in the cured, matrix-forming polymer. If, for example, the  
20 solubility or the temperature-dependence of the solubility of one or several components differs quite significantly from that of the remaining components, it may happen that the physical properties of the mixture and in particular also of the refractive indices  $n_e$  and  $n_o$  are substantially affected,  
25 which disturbs the adjustment of  $n_o$  or  $n_e$  or another refractive index of the liquid crystal mixture to  $n_M$ , thus resulting in a deterioration of the optical properties of the system.

The "bleeding" described in EP 0,357,234, according to which at least some of the liquid crystal droplets have the tendency, when the matrix film is subjected to mechanical stress, to dissolve with diffusion of the liquid crystal to the film surface or into the matrix, is favoured by a high solubility of the liquid crystal mixture in the cured polymer.

Very important electrooptical parameters of electrooptical systems according to the preamble of claim 1 are the switching voltages and switching times. The threshold voltage  $V_{th}$  is usually defined as the voltage  $V_{10,0,20}$  at which a transmission of 10 % is observed at a temperature of 20 °C and under a viewing angle  $\Theta$  of 0° while the saturation voltage is the lowest voltage for which the maximum transmission is observed at 20 °C and a viewing angle of 0°. The switching on time  $t_{on}$  is usually reported as the time necessary for the transmission to rise from 0 % to 90 % of the maximum transmission when the saturation voltage is applied while  $t_{off}$  is the time necessary for the transmission to drop from 100 % to 10 % when the voltage is switched off.

In US 4,673,255 it is shown that a correlation exists between the mean size of the microdroplets on the one hand and the switching voltages and switching times of the system on the other hand. Generally, relatively small microdroplets cause relatively high switching voltages, but relatively short switching times and vice versa.



Experimental methods for influencing the average droplet size are described, for example, in US 4,673,255 and in J.L. West, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt., 157, 1988, 427. In US 4,673,255, average drop diameters between 0.1  $\mu\text{m}$  and 8  $\mu\text{m}$  are given, while, for example, a matrix which is based on a glass monolith has pores having a diameter between 15 and 2,000 Å. For the mesh width of the network of PN systems, a preferred range between 0.5 and 2  $\mu\text{m}$  is given in EP 0,313,053.

10

The switching voltage, however, must not be chosen too high because of several reasons (power consumption, safety of operation, compatibility with conventional modules of microeletronic).

15

On the other hand, high switching times are generally not tolerable which is evident in case of display applications, but which is also true for many other applications. Low switching time are also often required at lower temperature because the systems according to the preamble are also discussed for out-door applications.

20

It is true that considerable efforts have already been undertaken hitherto in order to optimize PDLC systems with respect to the liquid crystal mixture used and the polymer system. On the other hand, however, it is still an open problem how to realize PDLC films which are characterized both by low switching times especially at low temperatures and at the same time by advantageous values of the switching voltages.

25

30

No method is known so far by which switching voltages and switching times can be adjusted with respect to the intended application more or less independently from each other.

Furthermore, only few investigations of PDLC systems having active matrix addressing can be found in the literature, and no concepts have so far been proposed for providing electrooptical systems having

5

- a high HR and a low temperature dependence of HR
- advantageous values of the switching voltages, and

10

- low switching times, especially at low temperatures.

Consequently, there is a high demand for PDLC systems which fulfill to a large extent the requirements described and which exhibit advantageous values of the switching voltages, and, in particular, low switching times especially at low temperatures. Furthermore, there is a high demand for actively addressed PDLC systems which exhibit a high HR and a low temperature dependence of HR in addition to low switching times.

20

The object of the invention was to provide PDLC systems of this type and precursors of these PDLC systems containing monomers, oligomers and/or prepolymers of the polymer used and a liquid crystal mixture. Other aims of the present invention are immediately evident to the person skilled in the art from the following detailed description.

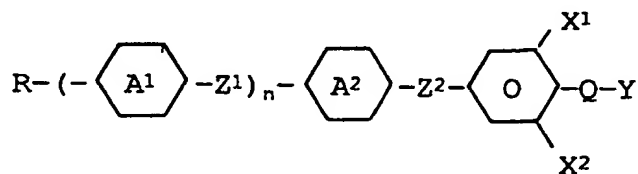
25

It has been found that PDLC systems which are characterized by low switching times can be obtained if one or more reactive liquid crystalline compounds are added to its liquid crystal mixture.

30

The invention thus relates to an electrooptical liquid crystal system

- which between 2 electrode layers contains a PDLC film  
5 comprising a liquid crystal mixture forming microdroplets in an optically isotropic, transparent polymer matrix,
- in which one of the refractive indices of the liquid crystal mixture is matched to the refractive index of the  
10 polymer matrix,
- which exhibits an electrically switchable transparency which is essentially independent of the polarization of the incident light,  
15
- the precursor of the PDLC film of which comprises one or more monomers, oligomers and/or prepolymers and a photo-initiator, and is cured photoradically, and
- 20 - the liquid crystal mixture of which comprises one or more compounds of the formula I

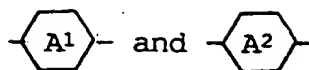


I

in which

- 30  $Z^1$  and  $Z^2$  independently of one another, are a single bond,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OCO}-$  or  $-\text{C}=\text{C}-$ ,

- 12 -



independently of one another, are trans-1,4-cyclohexylene, 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene, 3-fluoro-1,4-phenylene, 2,3-difluoro-1,4-phenylene or 3,5-difluoro-1,4-phenylene and one of  $\text{---} \text{A}^1 \text{---}$  and  $\text{---} \text{A}^2 \text{---}$  may also be pyrimidine-2,5-diyl, pyridine-2,5-diyl or trans-1,3-dioxane-2,5-diyl,

$\text{X}^1$  and  $\text{X}^2$

independently from one another, are H or F,

Q

is  $\text{CF}_2$ ,  $\text{OCF}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4$  or a single bond,

Y

is H, F, Cl or CN,

n

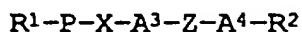
is 0, 1 or 2, and

R

is alkyl having up to 13 C atoms, in which one or two non-adjacent  $\text{CH}_2$  groups can also be replaced by  $\text{---O---}$  and/or  $\text{---CH=CH---}$ ,

characterized in that the liquid crystal mixture additionally contains one or more reactive liquid crystalline compounds in order to obtain improved switching times especially at low temperatures. Part of the reactive liquid crystalline compounds which can be used in the electrooptical systems according to the present invention is new, and such new reactive liquid crystalline compounds are also claimed.

Specifically, the present invention also relates to reactive liquid crystalline compounds of formula III



III

5

wherein

O

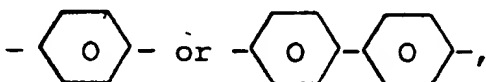
10  $R^1$  is  $CH_2 = CW-COO-$ ,  $CH_2 = CH-$ ,  $HW-C-C-$ ,  $HWN-$ ,  $HS-CH_2-(CH_2)_m-$   
 $COO-$  with W being H, Cl or alkyl with 1-5 C atoms and m being 1-7,

15  $P$  is alkylene with up to 12 C atoms, it being also possible for one or more  $CH_2$  groups to be replaced by O,

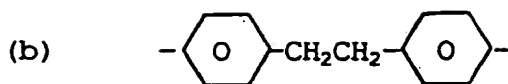
$X$  is  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-COO-$ ,  $-OCO-$  or a single bond,

20  $R^2$  is alkyl radical with up to 15 C atoms which is unsubstituted, mono-or polysubstituted by halogen, it being also possible for one or more  $CH_2$  groups in these radicals to be replaced, in each case independently of one another, by  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$ ,  $-OCO-$ ,  $-CO-O-$  or  $-O-CO-O-$  in such a manner that oxygen atoms are not linked directly to one another,  $-CN$ ,  $-F$ ,  $-Cl$ , or alternatively  $R^2$  has one of the  
 25 meanings given for  $R^1-P-X$ ,

30  $A^3$  is a 1,4-phenylene or a naphthalene-2,6-diyl radical which is unsubstituted or substituted with 1 to 4 halogen atoms,

$A^4$  is (a) , or

- 14 -



it being possible for radicals (a) and (b) to be substituted by CN or halogen and one of the 1,4-phenylene groups in (a) and (b) can also be replaced by a 1,4-phenylene radical in which one or two CH groups are replaced by N, and

Z is -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- or a single bond.

The construction of the electrooptical system according to the present invention corresponds to the customary mode of construction for systems of this type. The term customary mode of construction is in this case broadly interpreted and includes all adaptations and modifications.

Thus, for example, the matrix formed by the transparent medium in which the liquid crystal mixture is microdispersed or microencapsulated, is arranged between conducting electrodes like a sandwich.

The electrodes are applied, inter alia, to substrate sheets of, for example, glass, plastic or the like; if desired, however, the matrix can also be provided directly with electrodes so that the use of substrates can be avoided. One of the electrodes forms an active matrix while the other one acts as counter electrode.

- 15 -

The precursor of the PDLC film comprising the precursor of the matrix, the liquid crystal mixture and one or more reactive liquid crystalline compounds can be capillary filled between two substrates which are provided with electrode layers, and the precursor of the PDLC film is subsequently cured, for example, by irradiation with UV light. Another technique comprises coating of the precursor of the PDLC film on a substrate with subsequent curing. The film may be peeled off and arranged between 2 substrates provided with electrode layers. It is also possible that the substrate onto which the precursor of the PDLC film is applied exhibits an electrode layer so that the electrooptical system can be obtained by applying a second electrode layer and, optionally, a second substrate onto the coated and cured film.

The electrooptical system according to the invention can be operated reflectively or transmissively so that at least one electrode and, if present, the associated substrate are transparent. Both systems customarily contain no polarizers, as a result of which a distinctly higher light transmission results. Furthermore, no orientation layers are necessary, which is a considerable technological simplification in the production of these systems compared with conventional liquid crystal systems such as, for example, TN or STN cells.

Processes for the production of PDLC films are described, for example, in US 4,688,900, US 4,673,255, US 4,671,618, WO 85/0426, US 4,435,047, EP 0,272,595, Mol. Cryst. Liq. Cryst, Inc. Nonlin. Opt. 157 (1988) 427, Liquid Crystals, 3

(1988) 1543, EP 0,165,063, EP 0,345,029, EP 0,357,234 and EP 0,205,261. The formation of the PDLC film is generally achieved by 3 basic methods: in the PIPS technique (= PIPS, polymerization induced phase separation) the liquid crystal mixture, and optionally further additives, are dissolved in the precursor of the matrix material, and subsequently polymerization is started. TIPS (= thermally induced phase separation) means that the liquid crystal mixture is dissolved in the melt of the polymer followed by cooling while SIPS (= solvent induced phase separation) starts with dissolving the polymer and the liquid crystal mixture in a solvent with subsequent evaporation of the solvent. The invention is, however, not restricted to these specific techniques but covers also electrooptical systems obtained by modified methods or other methods. The use of the PIPS technology is usually preferred.

The thickness  $d$  of the electrooptical system is customarily chosen to be small in order to achieve a threshold voltage  $V_{th}$  which is as low as possible. Thus, for example, layer thicknesses of 0.8 and 1.6 mm are reported in US 4,435,047, while values for the layer thickness between 10 and 300  $\mu\text{m}$  are given in US 4,688,900 and between 5 and 30  $\mu\text{m}$  in EP 0,313,053. The electrooptical systems according to the invention only have layer thicknesses  $d$  greater than a few mm in exceptional cases; layer thicknesses below 200  $\mu\text{m}$  and especially below 100  $\mu\text{m}$  are preferred. In particular, the layer thickness is between 2 and 100  $\mu\text{m}$ , especially between 3 and 50  $\mu\text{m}$  and very particularly between 3 and 25  $\mu\text{m}$ .



An essential difference between the electrooptical liquid crystal system according to the present invention and those customary hitherto, however, consists in that the liquid crystal mixture contains one or more reactive liquid crystalline compounds.

The term reactive liquid crystalline compounds denotes rod-like compounds of formula II



wherein at least one of the terminal groups  $R'$  and  $R''$  is a reactive group exhibiting one reaction site such as a hydroxyl group  $HOW_2'C-$ , a thiol group  $HSW_2'C-$ , an amino group  $HW'N-$ , a carboxyl group, an epoxid group  $W_2'C-CW'-$  or an iso-

cyanate group  $O=C-N-$ , or a polymerizable reactive group exhibiting two or more reactive sites such as a vinyl type group  $W_2'C=CW'-$ , a (meth)acrylate type group  $W_2'C=C-COO-$ ,  

$$\begin{array}{c} | \\ (CH_3) \end{array}$$

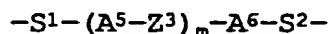
a styrene type group  $-O-CW'=CW'_2$  with  $W'$  being independently from each other H or an alkyl group with 1-5 C atoms,

the other terminal group is also, independently from the first terminal group, a reactive group with one or more reactive sites or an alkyl radical with up to 15 C atoms which is unsubstituted or mono- or polysubstituted by halogene, it being also possible for one or more  $CH_2$  groups in these radicals to be replaced, in each case independently of one another, by  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$ ,

-OCO-, -CO-O- or -O-CO-O- in such a manner that O atoms are not linked directly to one another,

G is a rod-like diyl group of the formula

5



with S<sup>1</sup> and S<sup>2</sup> being independently from each other alkylene groups with 0-20 C atoms which can be linear or branched, it also being possible for one or more CH<sub>2</sub> groups to be replaced, in each case independently from each other, by -O-, -CO-, -S- or -NW'- with the proviso that O atoms are not linked directly to one another,

15

A<sup>5</sup> and A<sup>6</sup> denote, independently from each other,

20

a) a cyclohexylene group, wherein one or two non-adjacent CH<sub>2</sub> groups may be replaced by O or S atoms,

20

b) an unsubstituted 1,4-phenylene group wherein one to three CH groups may be replaced by -N- or a 1,4-phenylene group which is mono- or polysubstituted by F, Cl and/or CH<sub>3</sub>,

25

c) a bicyclo(2,2,2)octylene group, a naphthalene-2,6-diyl group, a decahydronaphthalene-2,6-diyl group or 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene group,

30

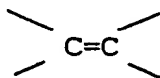
Z<sup>3</sup> is independently from each other -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>O-, -OCH<sub>2</sub>-, -C≡C- or a single bond, and

m denotes 1, 2, 3, or 4.

Above and below, the term reactive liquid crystalline compounds refers to reactive rod-like molecules like, for example, those of formula III or other rod-like reactive compounds which may be enantiotropic, monotropic or isotropic, preferably, however, enantiotropic or monotropic.

In a preferred embodiment of the eletrooptical systems according to the present invention, at least one of R' and R'' preferably is or contains an ene-group

10



When polymerizing the precursor of the PDLC film by impact of thermal energy or irradiation, usually in presence of an ionic or radical polymerization initiator, the reactive liquid crystalline compounds being contained in the liquid crystalline phase when phase separation starts, are reacting with each other thus obviously forming some internal structure in the liquid crystalline microdroplets. This structure may be considered as some kind of network which divides the liquid crystalline microdroplet in some smaller sub-compartments which may be in contact with each or be separated from each other. The term "some kind of network" is to be understood in a wide sense and comprises a wide range of geometries of the internal structure. The surrounding polymer matrix and the internal structure may be connected or not.

30

In another embodiment of the electrooptical systems according to the present invention, at least one of R' and R'' is a reactive group exhibiting one reactive site, and in particular a hydroxyl group, a thiol group, a carboxyl group, an amino group or an isocyanato group. Reactive liquid crystalline compounds of this type can be attached to the surrounding polymeric matrix in a coupling reaction or they can also react with each other, especially in case of suitably chosen co-reactive compounds of formula II. The coupling reaction may occur during the polymerization of the surrounding matrix or afterwards as a polymer-analogous reaction. In case of reactive liquid crystalline compounds of formula II exhibiting only one reactive group of the one reaction site type, it is assumed that the reactive group is coupled to the inner surface of the polymeric matrix with the rest of the molecule being arranged in the liquid crystalline microdroplet, inducing there same kind of internal structure.

The addition of one or more reactive liquid crystalline compounds of formula II exhibiting two reactive groups R' and R'' to the liquid crystalline mixture is generally preferred. Also preferred is the addition of a reactive liquid crystalline component, containing at least two different reactive liquid crystalline compounds according to formula II at least one of which contains 2 reactive groups R' and R''. Reactive liquid crystalline components containing at least one reactive liquid crystalline compound with one reactive group R' (monofunctional reactive liquid crystalline compound) and at least one reactive liquid crystalline compound with two

reactive compounds (difunctional reactive liquid crystalline compound) often are especially preferred while reactive liquid crystalline components consisting of one or more monofunctional reactive liquid crystalline compounds usually are less advantageous.

Especially preferred difunctional reactive liquid crystalline compounds are di-ene type compounds such as divinyls, diacrylates or dimethacrylates, furthermore diols, dithiols and diisocyanates, but also compounds with different reactive groups such as ene-ols, ene-thiols, vinylacrylates etc.

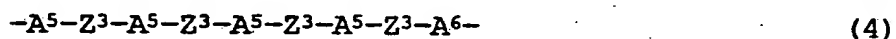
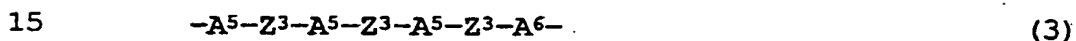
The groups  $S^1$  and  $S^2$  acting as spacer groups between the reactive groups  $R'$  and  $R''$  and the mesogenic core  $-(A^5-Z^3)_m-A^6$  are independently from each other an alkylene group with 0-20 C atoms which can be linear or branched, it also being possible for one or more  $CH_2$  groups to be replaced, in each case independently from each other by  $-O-$ ,  $-CO-$ ,  $-S-$  or  $-NW'-$  with the proviso that oxygen atoms are not linked directly to one another.

The length and the structure of the groups  $S^1$  and  $S^2$  determine whether the mesogenic group exhibits a more or less pronounced degree of flexibility. The following list of suitable groups  $S^1$  and  $S^2$  is intended to be illustrative and not limiting:

ethylene, propylene, butylene, pentylene, hexylene, heptylene, octylene, decylene, undecylene, dodecylene, octadecylene, ethyleneoxyethylene, methyleneoxybutylene, ethylenethio-

ethylene, ethylene-N-methyliminoethylene, (1-oxy)methylene-  
 oyloxy, (2-oxy)ethyleneoyloxy, (3-oxy)propyleneoyloxy, (4-  
 oxy)butyleneoyloxy, (5-oxy)pentyleneoyloxy, (6-oxy)hexyl-  
 eneoyloxy, (7-oxy)heptyleneoyloxy, (8-oxy)octyleneoyloxy,  
 5 (1-oxy)methyleneoxycarbonyl (2-oxy)ethyleneoxycarbonyl,  
 (3-oxy)propyleneoxycarbonyl, (4-oxy)butyleneoxycarbonyl,  
 (5-oxy)pentyleneoxycarbonyl, (6-oxy)hexyleneoxycarbonyl,  
 (7-oxy)heptyleneoxycarbonyl and (8-oxy)octyleneoxycarbonyl.

10 The mesogenic core  $-(A^5-Z^3)_m-A^6$  of the reactive liquid crys-  
 talline compounds can exhibit 2, 3, 4 or 5 rings:



Especially preferred for use in the electrooptical systems  
 according to the present invention are reactive liquid crys-  
 20 talline compounds exhibiting 2-, 3- or 4-ring mesogenic  
 groups according to formula (1)-(3) and in particular 2- or  
 3-ring mesogenic groups according to formula (1) or (2).

In the following, for sake of simplicity, Cyc is a 1,4-cyclo-  
 25 hexylene group, Phe is a 1,4-phenylene group which can be  
 unsubstituted or mono-, di- or trifluorinated, Dio is a  
 1,3-dioxane-2,5-diyl group, Pyd is a pyridine-2,5-diyl group,  
 Pyr is a pyrimidine-2,5-diyl group, Pip is a piperidine-1,4-  
 diyl group, Bio is a 1,4-bicyclo(2,2,2)octylene group, Nap is

a naphthaline-2,6-diyl group and Thn is a 1,2,3,4-tetrahydronaphthaline-2,6-diyl group; the abbreviations Dio, Pyd, Pyr and Pip comprise all possible positional isomers.

- 5 Especially preferred is the following smaller group of mesogenic cores according to formula (2):

	-Phe-Z <sup>3</sup> -Phe-	(2) a
	-Cyc-Z <sup>3</sup> -Cyc-	(2) b
10	-Phe-Z <sup>3</sup> -Cyc-	(2) c
	-Pyr-Z <sup>3</sup> -Phe-	(2) d
	-Pyd-Z <sup>3</sup> -Phe-	(2) e
	-Dio-Z <sup>3</sup> -Cyc-	(2) f

- 15 In the structures according to formulae (2) a-(2) f Z<sup>3</sup> preferably is -COO-, -OCO-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- or a single bond. Electrooptical systems according to the present invention containing one or more reactive liquid crystalline compounds containing a two-ring mesogenic structure according to formulae (2) a-(2) c
- 20 generally exhibit especially advantageous properties.

Especially preferred is also the use of reactive liquid crystalline compounds according to formulae II which contain a mesogenic group with 3 rings according to formulae

- 25 (3) a-(3) f:

-Phe-Z <sup>3</sup> -Phe-Z <sup>3</sup> -Phe-	(3) a
-Cyc-Z <sup>3</sup> -Phe-Z <sup>3</sup> -Phe-	(3) b
-Cyc-Z <sup>3</sup> -Cyc-Z <sup>3</sup> -Phe-	(3) c

-Cyc-Z <sup>3</sup> -Cyc-Z <sup>3</sup> -Cyc-	(3) d
-Pyr-Z <sup>3</sup> -Phe-Z <sup>3</sup> -Phe-	(3) e
-Pyd-Z <sup>3</sup> -Phe-Z <sup>3</sup> -Phe-	(3) f

5 Electrooptical systems containing both at least one 2-ring reactive liquid crystalline compound with a mesogenic group according to formula 2(a)-2(f) and at least one 3-ring reactive liquid crystalline compound with a mesogenic group according to formulae 3(a)-3(f) are preferred.

10

In the mesogenic structures of formulae (3)a-(3)f Z<sup>3</sup> preferably is independently from each other a single bond, -COO-, -OCO- or -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-. Especially preferred are the following combinations with — representing a single bond:

15

first linking group	second linking group
—	—
—	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
OCO	COO

20

25

Electrooptical systems containing one or more reactive liquid crystalline compounds according to formula II which contain a mesogenic group with 4 rings according to formulae (4)a-(4)f exhibit advantageous properties:

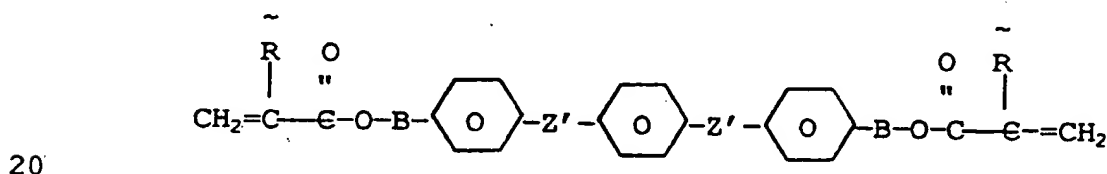
30



- 5
- |   |       |
|---|-------|
| -Cyc-Z <sup>3</sup> -Phe-Z <sup>3</sup> -Phe-Z <sup>3</sup> -Phe- | (4) a |
| -Cyc-Z <sup>3</sup> -Cyc-Z <sup>3</sup> -Phe-Z <sup>3</sup> -Phe- | (4) b |
| -Cyc-Z <sup>3</sup> -Cyc-Z <sup>3</sup> -Cyc-Z <sup>3</sup> -Phe- | (4) c |
| -Cyc-Z <sup>3</sup> -Phe-Z <sup>3</sup> -Phe-Z <sup>3</sup> -Cyc- | (4) d |
| -Phe-Z <sup>3</sup> -Phe-Z <sup>3</sup> -Phe-Z <sup>3</sup> -Phe- | (4) e |
| -Cyc-Z <sup>3</sup> -Cyc-Z <sup>3</sup> -Cyc-Z <sup>3</sup> -Cyc- | (4) f |

In the structures according to formula (4)a-(4)f at least one of Z<sup>3</sup> preferably is a single bond. The other two linking groups preferably denote independently from each other a single bond, -COO-, -OCO- OR -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-.

Reactive liquid crystalline compounds have hitherto been known. EP 0,261,712, for example, describes liquid crystalline diacrylates of the formula



wherein R is a hydrogen atom or a methyl group, Z' is independently from each other -COO- or -OCO- ( $\equiv$  -OOC), and B is a flexible spacer, chosen from the group consisting of  $-(CH_2)_x-$ ,  $-(CH_2)_x-O-$ ,  $-(Si(CH_3)_2-O)_x-$  wherein  $x = 1-5$  or  $-(CH_2-CH_2-O)_y-O$  wherein  $y = 1-8$ , for use in orientation layers of LCDs.

Hikmet describes in Mol. Cryst. Liq. Cryst., 198, 357-70 anisotropic gels which were obtained by curing a mixture of a low-molecular weight liquid crystal and liquid crystalline diacrylates.

The use of reactive liquid crystalline compounds in PDLC systems, however, is not reported in literature and it was completely surprising that PDLC systems the liquid crystalline mixture of which additionally contains one or more reactive liquid crystalline compounds, exhibits short switching times even at low temperature and simultaneously advantageous values of the switching voltages.

In the following table 1, the electrooptical properties of systems according to the invention are compared with the properties of a conventional PDLC system (comparative example 1) resp. with the properties of PDLC systems containing non liquid-crystalline reactive monomers. NOA 65 (prepared by Norland Products) is used as the precursor of the matrix, and E7 from Merck Ltd., GB, which consists of

51.0 %	of 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl
25.0 %	of 4-heptyl-4'-cyanobiphenyl
16.0 %	of 4-octoxy-4'-cyanobiphenyl
8.0 %	of 4-pentyl-4''-cyanoterphenyl

is used as liquid crystalline mixture. The additives used in the respective experiments, and their amount with respect to the mass of the precursor of the PDLC film are given in table 1. The systems in each case are prepared by mixing and optionally heating the constituents of the precursor of the PDLC film to form a clear solution which subsequently is capillary filled together with spacers between 2 glass substrates which are provided with electrode layers. The system is then irradiated with light of suitable wavelength in order to cure the precursor; NOA 65 the composition of which is

given in Molecular Crystals Liquid Crystals, 196 (1991), 89-102, contains benzophenone as a photoinitiator. The response time  $\tau$  given in table 1 which is the sum of switching on and switching off times, is measured at a drive voltage of 1.5 x  $V_{sat}$  with  $V_{sat}$  being the lowest voltage for which maximum transmission is observed.

It is evident from table 1 that the addition of non-liquid crystalline reactive compounds to the precursor of the PDLC film does not affect the electrooptical properties of the cured PDLC film very much (comparative experiments no. 2 and no. 3). Both the saturation voltage and the switching times are comparable to the values obtained for a conventional system without any reactive additives (comparative experiment no. 1). The reason most presumably is that the non-liquid crystalline reactive additives are incorporated into the polymer matrix and do not give rise to an internal structure of the liquid crystalline microdroplets.

Contrary to this, experiments no. 1-4 show that a drastical reduction of switching times is obtained in case a reactive liquid crystalline compound is added to the precursor of the PDLC film. Especially pronounced is the reduction of switching time at the lower temperature of 0 °C. While the conventional PDLC system of comparative experiment no. 1 exhibits a switching time  $\tau$  (0 °C) = 283 ms, the switching times of the systems according to the invention as prepared in experiments no. 2-4 exhibit switching times at 0 °C between 10 and 47 ms.

- 28 a -

Table 1/part one

Composition of the precursor of the PDLC film

Experiments	Percentage of NOA 65	Percentage of E 7
Comparative experiment No. 1	40 %	60 %
Comparative experiment No. 2	40 %	58 %
Comparative experiment No. 3	40 %	58 %
Experiment No. 1	40 %	58 %
Experiment No. 2	40 %	58 %
Experiment No. 3	40 %	59,5 %
Experiment No. 4	40 %	59,9 %

Table 1/part two

Composition of the precursor of the PDLC film

Experiments	Reactive additive
Comparative experiment No. 1	-
Comparative experiment No. 2	bisphenol A diacrylate
Comparative experiment No. 3	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{F})(\text{Cl})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{CH}_2=\text{CH}_2$
Experiment No. 1	$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OOCCH}=\text{CH}_2$
Experiment No. 2	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OOCCH}=\text{CH}_2$
Experiment No. 3	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OOCCH}=\text{CH}_2$
Experiment No. 4	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OOCCH}=\text{CH}_2$

Table 1/part three

Composition of the precursor of the PDLC film		Electrooptical properties		
Experiments	Percentage reactive	$\tau$ (20 ° C)/ms	$\tau$ (0 ° C)/ms	$V_{\text{sat}}/V$
Comparative experiment No. 1	-	33	283	19
Comparative experiment No. 2	2 %	48	193	24
Comparative experiment No. 3	2 %	41	326	17
Experiment No. 1	2 %	10	30	70
Experiment No. 2	2 %	3	10	80
Experiment No. 3	0.5 %	16	28	43
Experiment No. 4	0.1 %	31	47	28

When comparing experiments no. 2-4 it can be concluded that the addition of a diacrylate component has contrary effects with respect to switching times and switching voltages. If the concentration of the diacrylate compound

5



10

is chosen to be 2 % with respect to the mass of the precursor of the PDLC film, the switching times both at 20 °C and 0 °C are very low while the saturation voltage is relatively high and distinctly higher than the saturation voltage of the conventional system according to comparative experiment no. 1.

15

20

Reducing the concentration of the diacrylate compound as low as 0.1 % gives a saturation voltage of 28 V which is comparable to the saturation voltage of the conventional system according to comparative experiment no. 1, but a distinctly lower switching time especially at 0 °C. The conditions of preparation are the same in all experiments listed in table 1 (mixing temperature of the precursor of the PDLC matrix, cooling rate, etc.) so that the distribution of microdroplet diameters can be assumed to be more or less the same.

25

30

Table 2 summarizes the electrooptical properties of systems each of them containing only one monofunctional reactive liquid crystalline compound. It can be taken from table 2 that the addition of monofunctional reactive liquid crystalline compounds alone is often less advantageous. Both in experiment no. 5 and no. 6 the switching times at least of

0 °C are inferior to the switching times of the conventional PDLC system according to comparative experiment No. 1. Especially disadvantageous is often the addition of monofunctional reactive liquid crystalline compounds wherein the non-reactive terminal group is a nitrile group. The use of monofunctional reactive liquid crystalline compounds with a less polar or unpolar non-reactive terminal group such as F, Cl, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, OCHF<sub>2</sub>, alkyl or alkoxy, however, and/or the use of reactive liquid crystalline components containing at least one difunctional and at least one monofunctional liquid crystalline compound, is often preferred.

Table 2/part one

Composition of the precursor of the PDLC film

Experiments	Percentage of NOA 65	Percentage of E 7
Experiment No. 5	40 %	58 %
Experiment No. 6	40 %	58 %

Table 2/part two

Composition of the precursor of the PDLC film

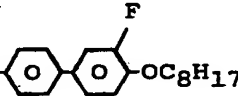
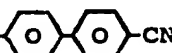
Experiments	Reactive additive
Experiment No. 5	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_7\text{-COO-}$ 
Experiment No. 6	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_7\text{-COO-}$ 

Table 2/part threeComposition of the  
precursor of the PDLC film

Electrooptical properties

Experiments	Percentage reactive	$\tau$ (20 ° C)/ms	$\tau$ (0 ° C)/ms	$V_{\text{sat}}/\text{V}$
Experiment No. 5	2 %	31	>500	50
Experiment No. 6	2 %	500	-	13



Based on the experiments summarized in table 1 and 2 as well as on further extensive experimental studies, the present inventors have developed the following ideas in order to explain the effects observed when adding reactive liquid crystalline compounds to the precursor of the PDLC film:

The reactive liquid crystalline compounds which are completely soluble (i.e. soluble at any concentration ratio of liquid crystal mixture and reactive additive) or at least highly soluble in the liquid crystal mixture, are polymerized and form a network or some other kind of structure within the droplets. The switching times are the lower the more close-meshed the substructure is. The reactive liquid crystalline compound binds into the interface of polymeric matrix and liquid crystal micro-droplet which results in increased anchoring and hence restoring forces on the components of the liquid crystal mixture. This leads to an increase of the switching voltages which is the more pronounced the higher the concentration of the reactive liquid crystalline compounds is. The concentration of the reactive liquid crystalline component has therefore to be adjusted properly in order to realize a drastical reduction of switching times in connection with no or only a tolerable increase in switching voltages.

The explanation outlined is to be understood as hypothesis which does not restrict the present invention.

In extensive experiments it was found out that the concentration of the reactive liquid crystalline component which consists of one or more reactive liquid crystalline compounds, must not be chosen too high and preferably is not more than 5 % and especially less than 2.5 % with respect to the mass of the precursor of the PDLC film. Particularly preferred are electrooptical systems according to the present invention the reactive liquid crystalline component of which amounts to not more than 1 %.

The reactive liquid crystalline compounds can be chosen from the great pool of known and new reactive liquid crystalline compounds embraced by formula II. The reactive liquid crystalline compounds preferably exhibit a high or very high solubility in the liquid crystal mixture.

The reactive liquid crystalline component preferably contains not more than 10 and in particular not more than 5 reactive crystalline compounds. Difunctional reactive liquid crystalline compounds are generally preferred and in case of these compounds, the reactive liquid crystalline component preferably contains 1-6, especially 1-3 and in particular not more than 2 reactive liquid crystalline compounds. Further preferred are reactive liquid crystalline components comprising at least one difunctional and one monofunctional reactive liquid crystalline compound. Further preferred are reactive liquid crystalline components comprising at least one monofunctional reactive liquid crystalline compound with the second terminal group being F, Cl, CF<sub>3</sub>, OCF<sub>3</sub>, OCHF<sub>2</sub> or non-polar group such as alkyl or alkoxy.

5 The present inventors further observed that electrooptical systems according to the present invention are characterized by advantageous electrooptical properties and that they exhibits, in particular, no or only very little memory effect.

10 This memory effect which is often observed with conventional electrooptical systems the liquid crystal mixture of which contains no reactive liquid crystalline compounds, can be seen in Fig. 1-3 giving electrooptical characteristical lines for a conventional system the precursor of which has the following composition:

15	Liquid crystal mixture	60	% of BL036
	Precursor of the matrix	3.96	% of TMPTMP
		18.0	% of EHA
		4.8	% of HDDA
		12.24	% of E 270
20		1.0	% of D 1173 (photo-initiator)

25 BL036 is a liquid crystal mixture available through ML, Poole, GB; TMPTMP is trimethylolpropanetri(3-mercaptopropionate); EHA is 2-ethyl-hexanolacrylate; HDDA is hexanedioldiacrylate, E 270 is a commercially available oligomer (Ebecryl 270, aliphatic urethane diacrylate, molecular weight = 1,200) and D 1173 is Darocur 1173 available through E. Merck, Darms-

30 tadt.

Fig. 1 shows the electrooptical characteristic line for this system at 20 °C ( $d = 20 \mu\text{m}$ ); it exhibits an excellent electrooptical behaviour and no memory effect: when switched on and off, the system has the same off-state transmission (or better opacity) as in the initial unswitched state.

The situation changes for higher temperatures. This can be seen from Fig. 2 which shows an electrooptical curve and the off-state transmission for the same system at 70 °C. When switched off, the transmission is not as low as in the initial, unswitched state. This effect which is observed for most conventional systems especially at higher temperature is termed as memory effect.

Fig. 3 shows electrooptical curves for this system at 70 °C which were recorded after the off-switching in Fig. 2. When re-switched, the transmission starts at the high level of Fig. 2 and stops at this level during subsequent operations.

The system can be fully recovered only when it is being cooled to lower temperatures of, for example, 20 °C but the effect appears again when returning to higher temperatures of operation.

This effect is especially disadvantageous if the electrooptical system is to be operated over a wide range of temperatures, like, for example, in the case of out-door displays, transportable computers etc.

The present inventors now found that the electrooptical systems according to the present invention are characterized by a drastically reduced memory effect as can be seen from Fig. 4 showing an electrooptical characteristic line for a system according to the present invention the precursor of which contains 59.8 % of BL036, 0.2 % of



and the same precursor of the matrix used for the conventional systems of Fig. 1-3;  $d = 20 \mu\text{m}$ . Fig 5 shows the electrooptical characteristic line for this system according to the present invention at  $20^\circ\text{C}$ , which is excellent and only shows a slight increase with respect to  $V_{\text{sat}}$  when compared to the system of Fig. 1. The properties of the systems of Fig. 1 and Fig. 5 are compared in the following table with  $T_{\text{on}}$  resp.  $T_{\text{off}}$  being on-state resp. off-state transmission.

	$V_{\text{sat}}$	$T_{\text{on}}$	$T_{\text{off}}$
System of Fig. 1	23.6	0.185	0.004
System of Fig. 5	30.1	0.874	0.005

The memory effect can be completely suppressed if the concentration of the reactive liquid crystalline component is chosen to be higher, as can be seen from Fig. 6. This Fig. shows an electrooptical curve at  $70^\circ\text{C}$  for a system according to the present invention which contains 58 % of BL036, 2 % of the reactive liquid crystalline compound used in Fig. 4 and the same precursor of the matrix as in the system of Fig. 4.

No memory effect is observed but the saturation voltage is at the same time considerably increased in comparison to the saturation voltage of the system of Fig. 1 as was noted already above. Electrooptical systems according to the present invention the reactive liquid crystalline component of which amounts do not more than 1 % quite generally represent a very low memory effect on the one hand and a small and at any rate tolerable increase of the saturation voltage on the other hand.

10

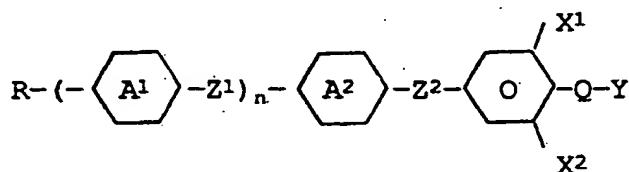
Summarizing it can be stated that the electrooptical systems according to the present invention are characterized by advantageous electrooptical properties and, in particular, by low switching times, especially at low temperatures, and a considerably reduced memory effect.

15

The liquid crystalline mixture used in the electrooptical systems according to the invention contains at least 2 non-reactive liquid crystalline compounds which, for the sake of simplicity, are also simply termed as liquid crystalline compounds. The liquid crystalline mixture preferably comprises at least one compound of formula I

20

25



I

in which

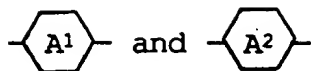
30

- 38 -

 $Z^1$  and  $Z^2$ 

independently of one another, are a single bond,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OCO}-$  or  $-\text{C}=\text{C}-$ ,

5



independently of one another, are trans-1,4-cyclohexylene, 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene, 3-fluoro-1,4-phenylene, 2,3-difluoro-1,4-phenylene or 3,5-difluoro-1,4-phenylene and one of  $\text{A}^1$  and  $\text{A}^2$  may also be pyrimidine-2,5-diyl, pyridine-2,5-diyl or trans-1,3-dioxane-2,5-diyl,

10

15

 $X^1$  and  $X^2$ 

independently from one another, are H or F,

Q

is  $\text{CF}_2$ ,  $\text{OCF}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4$  or a single bond,

20

Y

is H, F, Cl or CN,

n

is 0, 1 or 2, and

R

is alkyl having up to 13 C atoms, in which one or two non-adjacent  $\text{CH}_2$  groups can also be replaced by  $-\text{O}-$  and/or  $-\text{CH}=\text{CH}-$ .

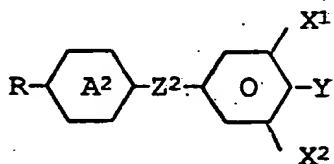
25

30

In the following, for the sake of simplicity, Phe is 1,4-phenylene, Phe.2F is 2-fluoro-1,4-phenylene, Phe.3F is 3-fluoro-1,4-phenylene, Cyc is trans-1,4-cyclohexylene, Pyr is pyrimidine-2,5-diyl and Pyd is pyridine-2,5-diyl, the two abbreviations Pyr and Pyd comprising in each case the two possible positional isomers. Furthermore, Phe.(F) is intended to designate a 1,4-phenylene group which may be unsubstituted or monosubstituted by fluorine in the 2 or 3 position.

Phe.2F3F and Phe.3F5F are a 1,4-phenylene group which is difluorinated in the 2 and 3, and 3 and 5 position respectively. Liquid crystal compounds according to formula I, wherein Y is H, F or Cl will be termed in the following as SFM compounds (superfluorinated materials) according to formula I.

Electrooptical systems whose liquid crystal mixture contains one or more binuclear compounds of the formula I2 are preferred:



I2

In the compounds of the formula I2, R is preferably alkyl or alkoxy having 1-10, but in particular 1-8, C atoms, the straight-chain radicals being preferred. Furthermore, n-alkoxyalkyl compounds and in particular n-alkoxymethyl and n-alkoxyethyl compounds are preferred.

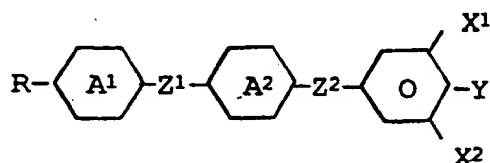


$Z^2$  is preferably  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{COO}-$  or a single bond, in particular a single bond or  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  and very particularly a single bond. Y is  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{OCHF}_2$ ,  $-\text{OCF}_3$  or  $-\text{CF}_3$  preferably  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$  or  $-\text{CN}$ ; in case of actively addressed PDLC systems according to the present invention Y is preferably  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$  or  $-\text{OCF}_3$ .

Compounds of the formula I2 in which at least one of  $X^1$  and  $X^2$  is different from H are particularly preferred.



$\text{A}^2$  is preferably Cyc, Phe.(F), Phe.3F5F, Phe.2F3F, Pyr, Pyd or Dio and in particular Cyc, Phe.(F), Phe.3F5F, Phe.2F3F, Pyr or Pyd.

Furthermore, electrooptical systems whose liquid crystal mixture contains one or more trinuclear compounds of the formula I3 are preferred:

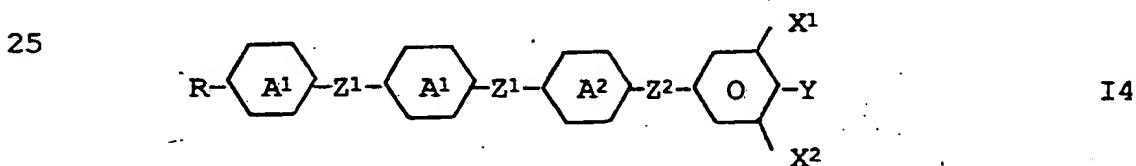


I3

In the compound of the formula I3, R is preferably n-alkyl or n-alkoxy having 1-10 C atoms, furthermore also n-alkoxymethyl or n-alkoxyethyl having 1-8 C atoms and n-alkenyl having up to 7 C atoms.

Very particular preference is given to compounds of the formulae I3 in which R is methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy, pentoxy, hexoxy, heptoxy, octoxy, methoxymethyl, ethoxymethyl, propoxymethyl, butoxymethyl, methoxyethyl, ethoxyethyl or propoxyethyl. Z<sup>1</sup> and Z<sup>2</sup> in the compounds of the formulae I3 are, independently of one another, preferably -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -COO- or a single bond and in particular -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- or a single bond. Particular preference is given to those compounds of the formula I3 in which at least one of Z<sup>1</sup> or Z<sup>2</sup> is a single bond. Y is -F, -Cl, -CN, -OCHF<sub>2</sub>, -OCF<sub>3</sub> or -CF<sub>3</sub> and preferably -F, -Cl, -CN, -OCHF<sub>2</sub> or -OCF<sub>3</sub>; in case of actively addressed PDLC systems according to the present invention Y is in particular -F, -Cl, -OCHF<sub>2</sub> and -OCF<sub>3</sub>.  and  are, independently of one another, Cyc, Phe.(F), Phe.2F3F, Phe.3F5F, Phe.2F3F5F, Pyr, Pyd and Dio and in particular Cyc, Phe.(F), Phe.2F3F, Phe.3F5F, Phe.2F3F5F, Pyr and Pyd.





Furthermore, electrooptical systems whose liquid crystal mixture contains one or more tetranuclear compounds of the formula I4 are preferred:



In the compounds of the formulae I4, R is preferably n-alkyl or n-alkoxy having 1-10 C atoms, furthermore also n-alkoxymethyl or n-alkoxyethyl having 1-8 C atoms.

Very particular preference is given to compounds of the formulae I4 in which R is methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy, pentoxy, hexoxy, heptoxy or octoxy.

5

In the compounds of the formula I4, preferably not more than 2 and in particular only one of the bridges Z<sup>1</sup> and Z<sup>2</sup> are different from a single bond.  and  are preferably, independently of one another, Cyc, Phe.2F, Phe.3F, Phe, Pyr or Pyd. Compounds of the formula I4 in which at least one of  and  is Phe.2F or Phe.3F are preferred. The weight proportion of the compounds of the formulae I4 in the liquid crystal mixture of the electrooptical systems according to the invention is preferably not too high and is in particular less than 20 %, the use of laterally fluorinated compounds of the formula I4 being in many cases preferred.

10

15

20

25

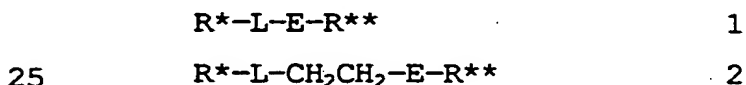
30

The proportion of the compounds of the formula I in the liquid crystal mixtures used according to the invention is preferably not too small and is in particular more than 15 % and very particularly more than 20 %. Liquid crystal mixtures containing more than 40 % and in particular not less than 50 % of compounds of the formula I are particularly preferred.

The liquid crystal mixtures used according to the invention can contain further components which are preferably selected from nematic or nematogenic (monotropic or isotropic) substances, in particular substances from the group comprising azoxybenzenes, benzylideneanilines, biphenyls, terphenyls,

phenyl or cyclohexyl benzoates, phenyl or cyclohexyl cyclohexanecarboxylates, phenyl or cyclohexyl cyclohexylbenzoates, phenyl or cyclohexyl cyclohexylcyclohexanecarboxylates, cyclohexylphenyl benzoate, cyclohexylphenyl cyclohexanecarboxylate, or cyclohexylphenyl cyclohexylcyclohexanecarboxylate, phenylcyclohexanes, cyclohexylbiphenyls, phenylcyclohexylcyclohexanes, cyclohexylcyclohexanes, cyclohexylcyclohexenes, cyclohexylcyclohexylcyclohexenes, 1,4-bis(cyclohexyl)benzenes, 4,4'-bis(cyclohexyl)biphenyls, phenyl- or cyclohexylpyrimidines, phenyl- or cyclohexylpyridines, phenyl- or cyclohexyldioxanes, phenyl- or cyclohexyl-1,3-dithianes, 1,2-diphenylethanes, 1,2-dicyclohexylethanes, 1-phenyl-2-cyclohexylethanes, 1-cyclohexyl-2-(4-phenylcyclohexyl)ethanes, 1-cyclohexyl-2-biphenylylethanes, 1-phenyl-2-cyclohexylphenylethanes, halogenated or unhalogenated stilbenes, benzyl phenyl ethers, tolans and substituted cinnamic acids. The 1,4-phenylene groups in these compounds can also be fluorinated.

The liquid crystal mixtures used in the electrooptical systems according to the invention preferably also contain one or more dielectrically neutral compounds of the formulae 1-5:



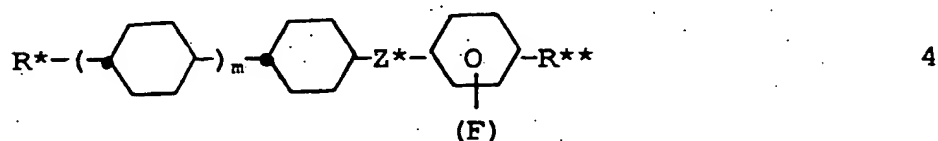
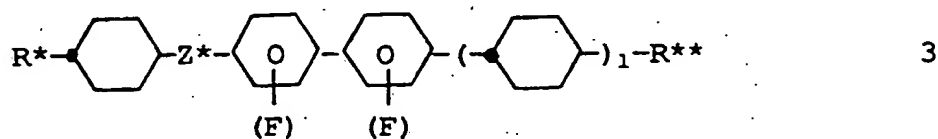
In the formulae 1 and 2 L and E, which may be identical or different, are each, independently of one another, a bivalent radical from the group comprising -Phe-, -Cyc-, -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -Pyr-, -Dio-, -G\*-Phe- and -G\*-Cyc- and

mirror images thereof, Phe being unsubstituted or fluorine-substituted 1,4-phenylene, Cyc being trans-1,4-cyclohexylene or 1,4-cyclohexenylene, Pyr being pyrimidine-2,5-diyl or pyridine-2,5-diyl, Dio being 1,3-dioxane-2,5-diyl and G\* being 2-(trans-1,4-cyclohexyl)ethyl, pyrimidine-2,5-diyl, pyridine-2,5-diyl or 1,3-dioxane-2,5-diyl.

One of the radicals L and E is preferably Cyc, Phe or Pyr. E is preferably Cyc, Phe or Phe-Cyc. The liquid crystals according to the invention preferably contain one or more components selected from compounds of the formulae 1 and 2, in which L and E are selected from the group comprising Cyc, Phe and Pyr and simultaneously one or more components are selected from the compounds of the formulae 1 and 2, in which one of the radicals L and E is selected from the group comprising Cyc, Phe and Pyr and the other radical is selected from the group comprising -Phe-Phe-, -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G\*-Phe- and -G\*-Cyc-, and, if desired, one or more components are selected from the compounds of the formulae 1 and 2, in which the radicals L and E are selected from the group comprising -Phe-Cyc-, -Cyc-Cyc-, -G\*-Phe- and -G\*-Cyc-.

R\* and R\*\* in the compounds of the formulae 1 and 2 are each, independently of one another, preferably alkyl, alkenyl, alkoxy, alkenyloxy or alkanoyloxy having up to 8 carbon atoms. In most of these compounds, R\* and R\*\* are different from one another, one of these radicals being in particular alkyl, alkoxy or alkenyl.

Especially preferred is the following smaller group of dielectrically neutral compounds of formulae 3 and 4



wherein

the meaning of  $R^*$  and  $R^{**}$  is the same as given for formulae 1 and 2,

15  $Z^*$  is independently from each other a single bond or  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,

1 and  $m$  are independently from each other 0 or 1, and

20  $\underset{\text{(F)}}{\text{C}_6\text{H}_4}$  denotes 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene or 3-fluoro-1,4-phenylene.

25 The weight proportion of the compounds of the formulae 1-4 in the liquid crystals used according to the invention is preferably 0-50 % and in particular 0-40 %.

30 The liquid crystal mixtures used in the electrooptical systems according to the invention preferably contain 1-98 %, in

particular 5-05 %, of compounds of the formula I. The liquid crystals preferably contain 1-20, but in particular 1-15, and very particularly 1-12, compounds of the formula I.

5 One skilled in the art can select additives for the liquid crystal mixtures described from the large pool of nematic or nematogenic substances in such a manner that the birefringence  $\Delta n$  and/or the ordinary refractive index  $n_o$  and/or other refractive indices and/or the viscosity and/or the dielectric  
10 anisotropy and/or further parameters of the liquid crystal are optimized with respect to the particular application.

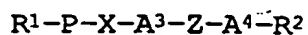
The liquid crystal mixture can contain further additives such as, for example, chiral compounds and other customary addi-  
15 tives. The concentration of such additives is preferably not more than 7.5 % and, in particular, lower than 5 %.

Formula II embraces both known and new reactive liquid crystalline compounds, and the present invention also relates to  
20 the new reactive liquid crystalline compounds of formula II.

Specifically, the reactive liquid crystalline compounds known so far are often characterized by high or very high melting points and values of the birefringence which are not high  
25 enough for many applications.

The present inventors found in extensive investigations that the compounds according to formula III

30



III

wherein

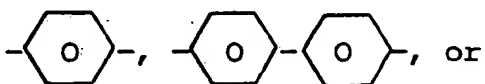
5  $R^1$  is  $CH_2 = CW-COO-$ ,  $CH_2 = CH-$ ,  $HW-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ ,  $HWN-$ ,  $HS-CH_2-(CH_2)_m-$   
 $COO-$  with W being H, Cl or alkyl with 1-5 C atoms and m  
 being 1-7,

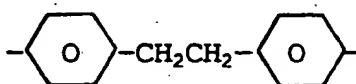
10 P is alkylene with up to 12 C atoms, it being also possible  
 for one or more  $CH_2$  groups to be replaced by O,

X is  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-COO-$ ,  $-OCO-$  or a single bond,

15  $R^2$  is alkyl radical with up to 15 C atoms which is unsubsti-  
 tuted, mono-or polysubstituted by halogen, it being also  
 possible for one or more  $CH_2$  groups in these radicals  
 to be replaced, in each case independently of one  
 another, by  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-CO-$ ,  $-OCO-$ ,  $-CO-O-$  or  $-O-CO-O-$  in  
 such a manner that oxygen atoms are not linked directly  
 to one another,  $-CN$ ,  $-F$ ,  $-Cl$  or alternatively  $R^2$  has one  
 20 of the meanings given for  $R^1-Q-X$ ,

25  $A^3$  is a 1,4-phenylene or a naphthalene-2,6-diyl radical which  
 both can be unsubstituted or substituted with 1 to 4  
 halogen atoms, or trans-1,4-cyclohexylene

30  $A^4$  is (a) , or

(b) 



it being possible for the 1,4-phenylene groups in radicals (a) and (b) to be substituted by CN or halogen and one of the 1,4-phenylene groups in (a) and (b) can also be replaced by a 1,4-phenylene radical in which one or two CH groups are replaced by N, and

Z is -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- or a single bond,

exhibit favorable properties and, in particular, advantageous values of birefringence and melting point.

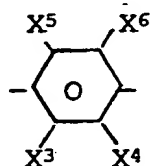
Electrooptical systems according to the present invention the reactive liquid crystalline component of which contains at least one compound according to formula III exhibit especially advantageous properties.

Formula III covers reactive liquid crystalline compounds with 3 rings of formulae III1-III20

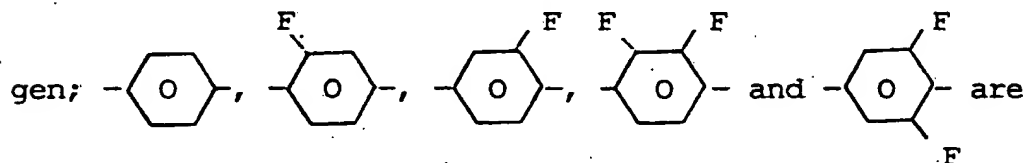
20	R <sup>1</sup> -P-X-Phe'-Z-Phe''-Phe''-R <sup>2</sup>	III1
	R <sup>1</sup> -P-X-Phe'-Z-Pyd-Phe''-R <sup>2</sup>	III2
	R <sup>1</sup> -P-X-Phe'-Z-Pyr-Phe''-R <sup>2</sup>	III3
	R <sup>1</sup> -P-X-Phe'-Z-Phe''-Pycl-R <sup>2</sup>	III4
	R <sup>1</sup> -P-X-Phe'-Z-Phe''-Pyr-R <sup>2</sup>	III5
25	R <sup>1</sup> -P-X-Phe'-Z-Phe''-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe''-R <sup>2</sup>	III6
	R <sup>1</sup> -P-X-Phe'-Z-Pyd-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe''-R <sup>2</sup>	III7
	R <sup>1</sup> -P-X-Phe'-Z-Pyr-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Phe''-R <sup>2</sup>	III8
	R <sup>1</sup> -P-X-Phe'-Z-Phe''-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Pyr-R <sup>2</sup>	III9
30	R <sup>1</sup> -P-X-Phe'-Z-Phe''-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Pyr-R <sup>2</sup>	III10

	$R^1-P-X-Nap'-Z-Phe''-Phe''-R^2$	III11
	$R^1-P-X-Nap'-Z-Pyd-Phe''-R^2$	III12
	$R^1-P-X-Nap'-Z-Pyr-Phe''-R^2$	III13
	$R^1-P-X-Nap'-Z-Phe''-Pyd-R^2$	III14
5	$R^1-P-X-Nap'-Z-Phe''-Pyr-R^2$	III15
	$R^1-P-X-Nap'-Z-Phe''-CH_2CH_2-Phe''-R^2$	III16
	$R^1-P-X-Nap'-Z-Pyd-CH_2CH_2-Phe''-R^2$	III17
	$R^1-P-X-Nap'-Z-Pyr-CH_2CH_2-Phe''-R^2$	III18
	$R^1-P-X-Nap'-Z-Phe''-CH_2CH_2-Pyd-R^2$	III19
10	$R^1-P-X-Nap'-Z-Phe''-CH_2CH_2-Pyr-R^2$	III20

In the compounds of formulae III1-III10, Phe' denotes a 1,4-phenylene group

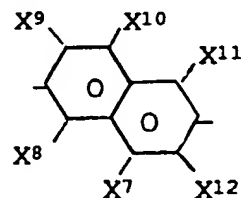


20 wherein X<sup>3</sup>-X<sup>6</sup> denote independently from each other H or halo-



25 preferred.

In the compounds of formulae III1-III22, Phe'' is a 1,4-phenylene group, which is unsubstituted or mono- or polysubstituted by CN or halogen, and in formulae III15-III20, Nap' is a naphthalene-2,6-diyl group



which is unsubstituted or wherein up to 4 of X7-X12 are independently from each other halogen while the other denote H.

The compounds of formulae III1-III20 are preferred. Especially preferred are the compounds of formulae III1-III3, III6-III10, III13-III15, III18-III20, III21 and III22 and, in particular the compounds of formulae III1, III8, III15 and III20.

In the compounds of formulae III1-III20 R<sup>1</sup> is CH<sub>2</sub> = CW-COO-,  

$$\text{CH}_2 = \text{CH}-, \text{HW}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}-, \text{HWN}-, \text{HS}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_m-\text{COO}-$$
 with W being H, Cl or alkyl with 1-5 C atoms and m being 1-7.

Preferably, R<sup>1</sup> is a vinyl group, an acrylate group, an amino group or a mercapto group, and especially preferred are the following meanings of R<sup>1</sup>:



R<sup>1</sup>-1

	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	R <sup>1</sup> -2
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}- \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	R <sup>1</sup> -3
	$\text{CH}_2=\text{CH}-$	R <sup>1</sup> -4
	$\text{H}_2\text{N}-$	R <sup>1</sup> -5
10	$\text{H}(\text{alkyl})\text{N}-$	R <sup>1</sup> -6
	$\text{HS}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_m-\text{COO}-$	R <sup>1</sup> -7

with alkyl denoting C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alkyl and m being 1-5.

15 In the compounds of formulae IIII1-III20, the spacer-type group P is alkylene with up to 24 C atoms, it is also being possible for one or more non adjacent CH<sub>2</sub> groups to be replaced by O.

20 In case P is alkylene, P may be straight-chain or branched. P especially preferred is ethylene, propylene, butylene, 1-methyl-propylene, 2-methyl-propylene, pentylene, 1-methyl-butylene, 2-methyl-butylene, hexylene, 2-ethyl-butylene, 1,3-dimethyl-butylene, heptylene, 1-methylhexylene, 2-methylhexylene, 25 3-methylhexylene, 4-methylhexylene, 5-methylhexylene, 6-methylhexylene, octylene, 3-ethyl-hexylene, nonylene, 1-methyloctylene, 2-methyloctylene, 7-methyloctylene, decylene, undecylene, dodecylene, 2-methylundecylene, 2,7,5-trimethyl-nonylene or 3-propyl-nonylene.

30

In case P is mono- or polyoxaalkylene, P may be straight-chain or branched. In particular, P is 1-oxa-ethylene, 1-oxa-propylene, 2-oxapropylene, 1-oxa-butylene, 2-oxabutylene, 1,3-dioxabutylene, 1-oxa-pentylene, 2-oxa-pentylene, 3-oxy-pentylene, 2-oxa-3-methyl-butylene, 1-oxahexylene, 2-oxa-hexylene, 3-oxa-hexylene, 1,3-dioxa-hexylene, 1,4-dioxy-hexylene, 1,5-dioxa-hexylene, 1-oxy-heptylene, 2-oxa-heptylene, 1,3-dioxa-heptylene, 1,4-dioxa-heptylene, 1,5-dioxa-heptylene, 1,6-dioxa-heptylene, 1,3,5-trioxa-heptylene, 1-oxa-octylene, 2-oxa-octylene, 3-oxa-octylene, 4-oxa-octylene, 1,3-d-ioxaoctylene, 1,4-dioxa-nonylene, 1,4-dioxa-decylene, 1,4-dioxa-undecylene and 1,3,5-trioxa-dodecylene.

X is -O-, -S-, -COO-, -OCO- or a single bond and in particular -O-, -COO-, -OCC- or a single bond. In case X is -O-, -S- or -OCO-, the adjacent CH<sub>2</sub>-group of Q is not replaced by -O-.

Z is -COO-, -OCO-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- or a single bond. In the compounds of formulae III1-III7 and III15-III19, Z preferably is -COO-, -OCO-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- or a single bond and, in particular, -COO-, -OCO- or a single bond. In the compounds of formulae III8-III14 and III20-III24, Z preferably is -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- or a single bond.

R<sup>2</sup> can be an alkyl radical with up to 15 C atoms which is unsubstituted, mono- or polysubstituted by halogen, it also being possible for one or more CH<sub>2</sub> groups in these radicals to be replaced, in each case independently from one another, by -O-, -S-, -CO-, -OCO-, -COO- or -O-COO- in such a manner that oxygen atoms are not linked directly to one another.

If  $R^2$  is an alkyl radical or alkoxy radical, it may be straight-chain or branched. Preferably, it is straight-chain, has 2, 3, 4, 5, 6, 7 or 8 carbon atoms and accordingly os preferably ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl,  
 5 octyl, ethoxy, propoxy, butoxy, pentoxy, hexoxy, heptoxy or octoxy, and furthermore methyl, nonyl, decyl, undecyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, methoxy, nonoxy, decoxy, undecoxo, dodecoxy, tridecoxy or tetradecoxy.

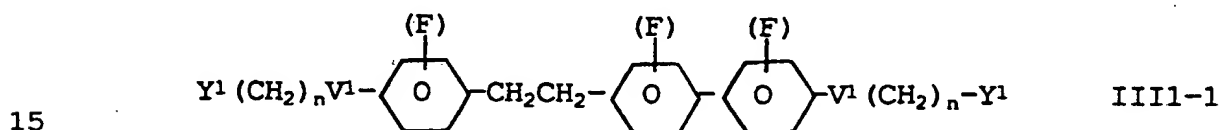
10 If  $R^2$  is oxaalkyl, it is preferably straight-chain 2-oxapropyl (= methoxymethyl), 2-oxabutyl (= ethoxymethyl) or 3-oxabutyl (= 2-methoxyethyl), 2-, 3- or 4-oxapentyl, 2-, 3-, 4- or 5-oxahexyl, 2-, 3-, 4-, 5- or 6-oxaheptyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- or 7-oxaoctyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- or 8-oxanonyl, 2-, 3-,  
 15 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, or 9-oxadecyl.

Preferred branched radicals  $R^2$  are isopropyl, 2-butyl (= 1-methylpropyl), isobutyl (= 2-methylpropyl), 2-methylbutyl, isopentyl (= 3-methylbutyl), 2-methylpentyl, 3-methylpentyl,  
 20 2-ethylhexyl, 2-propylpentyl, 2-octyl, isopropoxy, 2-methylpropoxy, 2-methylbutoxy, 3-methylbutoxy, 2-methylpentoxy, 3-methylpentoxy, 2-ethylhexoxy, 1-methylhexoxy, 2-octyloxy, 2-oxa-3-methylbutyl, 3-oxa-4-methylpentyl, 4-methylhexyl, 2-nonyl, 2-decyl, 2-dodecyl, 6-methyloctoxy,  
 25 6-methyloctanyloxy, 5-methylheptyloxycarbonyl, 2-methylbutyryloxy, 3-methylvaleryloxy, 4-methylhexanoyloxy, 2-chloropropionyloxy, 2-chloro-3-methylbutyryloxy, 2-chloro-4-methylvaleryloxy, 2 cloro-3-methylvaleryloxy, 2-methyl-3-oxy-pentyl, 2-methyl-3-oxahexyl.

$R^2$  can also be a polar terminal group and in particular  $-\text{CN}$ ,  $-\text{Cl}$  or  $-\text{F}$ ;  $R^2$  can also be  $-(\text{L})-\text{C}_d\text{H}_e\text{F}_{1d+1-e}$  wherein  $\text{L}$  is a single bond  $-\text{O}-$  or  $-\text{S}-$ ,  $d$  is 1 or 2 and  $e$  is 0, 1, 2, 3, 4 or 5.

5  $R^2$  can also have one of the meanings given for  $R^1-\text{Q}-\text{X}-$  above. In case  $R^2$  is an - optionally substituted - alkyl radical,  $R^1$  preferable is a vinyl or acrylate group while in case  $R^2$  is  $R^1-\text{Q}-\text{X}$ , all meanings given above for  $R^1$  are preferred.

10 Especially preferred is the following smaller group of reactive liquid crystalline compounds according to formula III1:



wherein

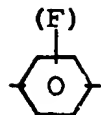
20  $\text{Y}^1$  is independently from each other  $\text{CH}_2=\text{CW}^1\text{COO}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  or  $\text{HS}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_m\text{COO}-$ ,

$\text{V}^1$  is independently from each other  $-\text{O}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OOC}-$ ,  $-\text{S}-$  or a single bond,

$\text{W}^1$  is independently from each other  $\text{H}$ ,  $\text{Cl}$  or  $\text{CH}_3$ ,

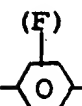
25  $n$  is independently from each other 2-12,

$m$  is independently from each other 1-7, and

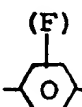


is independently from each other 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene, 3-fluoro-1,4-phenylene, 2,6-difluoro-1,4-phenylene or 2,3,6-trifluoro-1,4-phenylene.

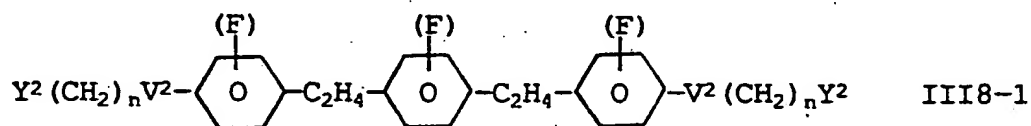
The compounds according to formula III-1 may be laterally

unsubstituted (all groups  denote 1,4-phenylene) or 1, 2 or 3 1,4-phenylene groups may be substituted independently from each other by 1, 2 or 3 F atoms. Laterally fluorinated compounds are preferred.

Especially preferred are compounds according to formula

III1-1 wherein  $Y^1$  is  $CH_2=CHCOO$ ,  $V^1$  is O and  is independently from each other 1,4-phenylene or 2-fluoro- or 3-fluoro-1,4-phenylene. The compounds of this smaller subclass of compounds according to formula III1-1 are characterized by advantageous values of birefringence and by low melting points.

Especially preferred is also the following smaller group of compounds according to formula III8:



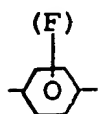
wherein

$Y^2$  is independently from each other  $CH_2=CHCOO-$ ,  $CH_2=C(CH_3)-COO-$  or  $CH_2=CH-$ ,

$V^2$  is independently from each other  $-O-$  or a single bond,

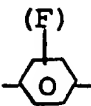
$n$  is independently from each other 2-12, and





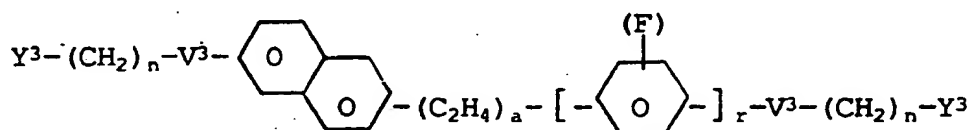
has the meaning indicated for IIII1-1.

The compounds according to this formula may be laterally

5 unsubstituted (all groups  denote 1,4-phenylene) or 1, 2 or 3 1,4-phenylene groups may be substituted independently from each other by 1, 2 or 3 F atoms. Laterally fluorinated compounds are preferred.

Especially preferred are compounds according to formula IIII8-1 wherein Y<sup>1</sup> is CH<sub>2</sub>=CH-COO- and V<sup>2</sup> is -O-. The compounds according to formula IIII8-1 exhibit especially advantageous melting points.

Especially preferred are further compounds according to the following formula



wherein

25 Y<sup>3</sup> is independently from each other CH<sub>2</sub>=CW<sup>3</sup>COO-, CH<sub>2</sub>=CH- or HSCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-COO-,

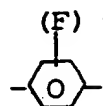
V<sup>3</sup> is independently from each other -O-, -COO-, -OOC-, -S- or a single bond,

W<sup>3</sup> is independently from each other H, Cl or CH<sub>3</sub>,

30 a is 0 or 1,

n is independently from each other 2-12,

r is 1 or 2,  
m is independently from each other 1-7, and



has the meaning indicated for III1-1.

Compounds of this type are partially covered by formula III11  
(r = 2). Particularly preferred are compounds of this type

wherein

10 Y<sup>3</sup> is CH<sub>2</sub>=CW<sup>3</sup>COO-

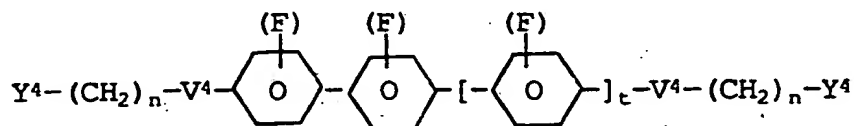
n is independently from each other 3-11 and in particular  
4, 5, 6, 7 or 8,

V<sup>3</sup> is -O- or a single bond, and

15 r is 1.

The compounds of this specific subgroup are characterized by  
advantageous values of the melting point and the birefrin-  
gence.

20 Especially preferred is further the following smaller group  
of reactive liquid crystalline compounds according to the  
following formula



wherein

30

Y<sup>4</sup> is independently from each other CH<sub>2</sub>=CW<sup>4</sup>COO-, CH<sub>2</sub>=CH-  
or HSCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>COO-,

V<sup>4</sup> is independently from each other -O-, -COO-, -OCO-,  
-S- or a single bond,

5

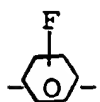
W<sup>4</sup> is independently from each other H, CH<sub>3</sub> or Cl,

m is independently from each other 1-7,

n is independently from each other 1-12,

t is 0, 1 or 2, and


10



has the meaning indicated for III1-1. Compounds of  
this type are partly covered by formula III1.

15

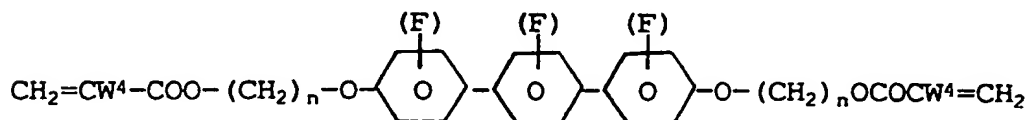
The compounds according to this formula may be laterally

unsubstituted (all groups  denote 1,4-phenylene) or 1, 2  
or 3 1,4-phenylene groups may be substituted independently  
from each other by 1, 2 or 3 F atoms. Laterally fluorinated  
compounds are preferred.

20

Particularly preferred is the following rather small group of  
compounds:

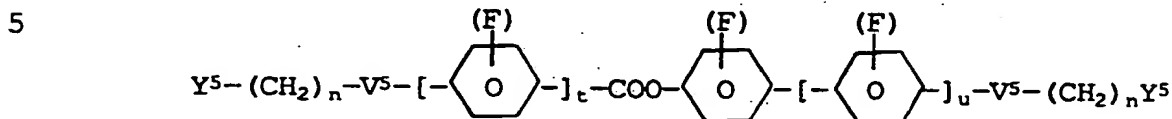
25



The compounds of this specific subgroup are characterized by  
advantageous values of the melting point and the birefrin-  
gence.

30

Especially preferred is further the following smaller group of reactive liquid crystalline compounds according to the following formula

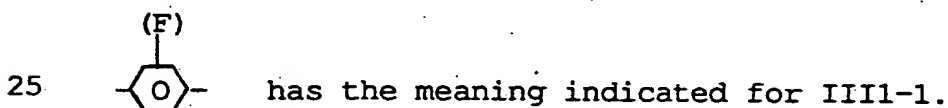


wherein

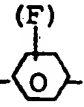
- 10  $Y^5$  is independently from each other  $CH_2=CW^5COO-$ ,  $CH_2=CH-$  or  $HSCH_2(CH_2)_mCOO$ ,  
 $V^5$  is independently from each other  $-O-$ ,  $-COO-$ ,  $-OCO-$ ,  $-S-$  or a single bond,  
 15  $W^5$  is independently from each other H,  $CH_3$  or Cl,  
 $n$  is independently from each other 1-12,  
 $m$  is 1-7,

20  $t$  and  $u$  are independently from each other 0, 1 or 2 with the proviso that  $t+u = 1, 2$  or  $3$ ,

and

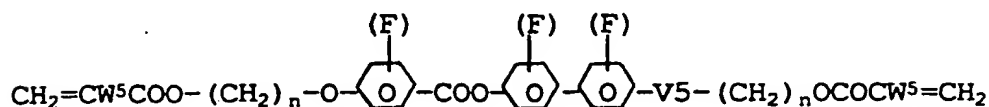


The compounds according to formula III-1 may be laterally

30 unsubstituted (all groups  denote 1,4-phenylene) or 1, 2 or 3 1,4-phenylene groups may be substituted independently from each other by 1, 2 or 3 F atoms. Laterally fluorinated compounds are preferred.

Compounds of this type are partly covered by formula IIII.  
Particularly preferred in the following rather small group of  
compounds:

5



Especially preferred is further the following smaller group  
of compounds:

10



wherein

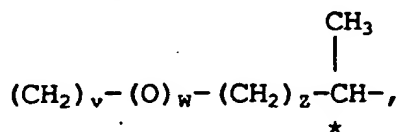
15

$\text{Y}^6$  is independently from each other  $\text{CH}_2=\text{CW}^6\text{COO}-$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$   
or  $\text{HSCH}_2(\text{CH}_2)_m\text{COO}-$ ,

$\text{W}^6$  is independently from each other H,  $\text{CH}_3$  or Cl

$\text{T}^6$  is independently from each other straight chain  $(\text{CH}_2)_n$  or

20



$m$  is independently from each other 1-7,

$n$  is independently from each other 1-12,

25

$v$  is independently from each other 1-8,

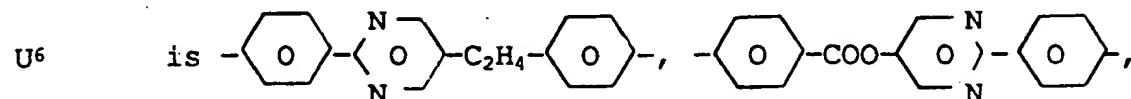
$w$  is independently from each other 0 or 1,

$z$  is independently from each other 0-4,

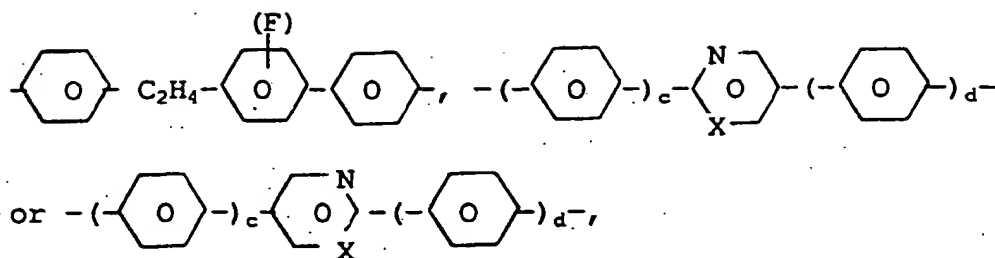
$\text{V}^6$  is independently from each other  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  
 $-\text{OCO}-$  or a single bond and,

30

in particular,  $-\text{O}-$  or  $-\text{S}-$



5

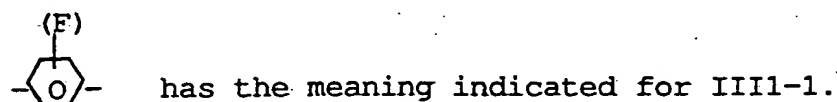


c and d are independently from each other 0, 1 or 2,

c+d is 1, 2 or 3,

X is N or CH, and

10



15

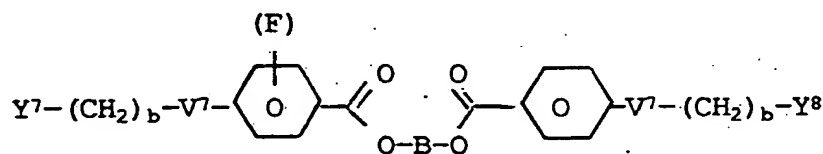
The compounds of this specific subclass are characterized by advantageous values of the melting point and the birefringence.

Compounds wherein T<sup>6</sup> is  $(\text{CH}_2)_v \text{---} (\text{O})_w \text{---} (\text{CH}_2)_z \text{---} \text{CH} \text{---} \text{O} \text{---}$  are optically active.

20

Especially preferred is further the following smaller group of reactive liquid crystalline compounds

25



wherein

Y<sup>7</sup> is CH<sub>2</sub>=C<sup>W</sup>COO<sup>-</sup>, CH<sub>2</sub>=CH<sup>-</sup>, HSCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>COO<sup>-</sup>,

30

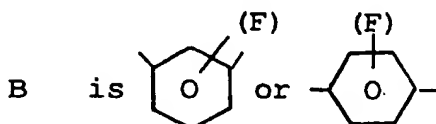
Y<sup>8</sup> has independently of Y<sup>7</sup> the meaning of Y<sup>7</sup> or is an alkyl group with 1-12 C atoms, which is optionally mono- or polysubstituted by F and/or Cl, and/or wherein one or two non-adjacent CH<sub>2</sub> groups may be replaced by -CH=CH-, -O-, -CO-, -COO-, -OCO- or -S-,

V<sup>7</sup> is independently from each other -O-, -COO-, -OOC-, -S- or a single bond,

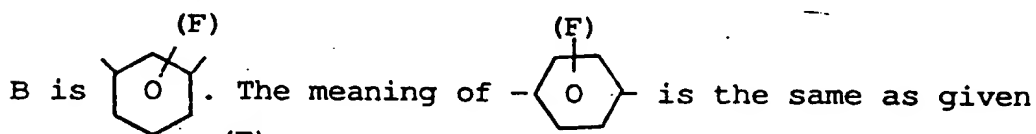
W<sup>7</sup> is independently from each other H, Cl or CH<sub>3</sub>,

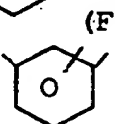
m is independently from each other 1-7,

b is independently from each other 0-11, and



with the proviso that in case both Y<sup>7</sup> and Y<sup>8</sup> are CH<sub>2</sub>=CW<sup>7</sup>COO-,



above.  comprises all isomers of mono- and difluorinated 1,3-phenylene.

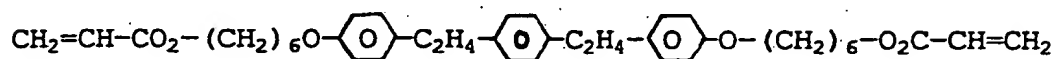
The reactive liquid crystalline compounds according to formula I and, in particular, the preferred compounds according to formula III and according to the preferred subclasses can be prepared by methods which are known per se and which are described, for example, in standard works of organic chemistry such as, for example, Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme-Verlag, Stuttgart. Some specific methods can be taken from the examples.

In the following and in the preceding, all percentages given are percentages by weight. Temperatures are given in degrees Celsius.

- 5 The following examples are intended to illustrate the invention without restricting it.

Example 1

- 10 The reactive liquid crystalline compounds (1)



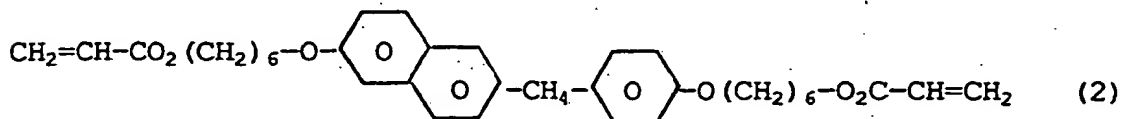
- 15 is prepared via the sequence of reaction steps shown in diagram 1.  $\text{Pd}(\text{Ph})_3$  tetrakis triphenylphosphine palladium and  $\Delta$  denotes heating.

- 20 In step 6 of diagram 1, 1 mol of the phenylether obtained in step 5 and 1.1 mol of acryloyl chloride are dissolved in 1 l of dichlormethane. 1.1 mol of triethylamine are added, and the mixture is stirred for 3 hours at room temperature. Aqueous work-up and volumn cromatography gives (1).

Example 2

25

The reactive liquid crystalline compound (2)



30



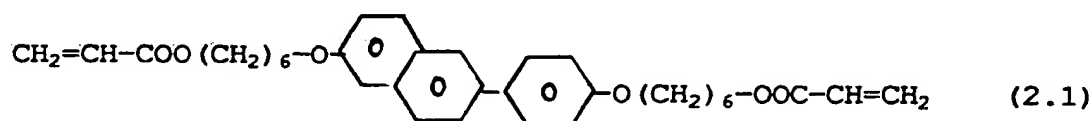
is prepared via the sequence of reaction steps shown in diagram 2. TEA is triethylamine, DCM is dichloromethane and rt is room temperature.

- 5 In step 4 of diagram 2, 2.2 mol of triethylamine is added dropwise to a mixture of 1 mol of the alcohol obtained in step 3, and 2.1 mol of acryloyl chlorid in 2 l of dichloromethane. After 24 hours the reaction mixture is washed with water, and volumne chromatography gives (2).

10

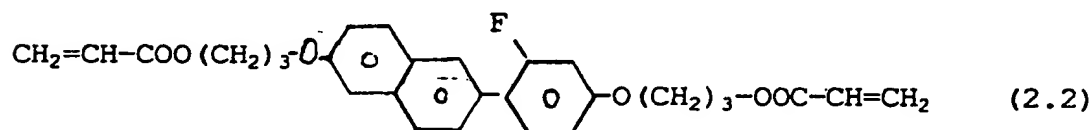
The following compound are prepared via the sequence of reaction steps shown in diagram 2a.

15



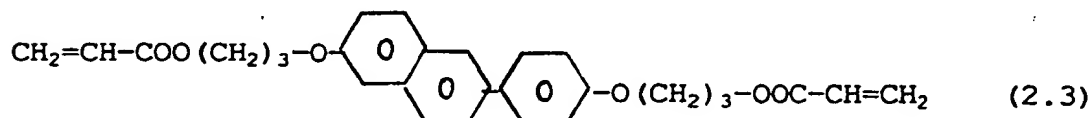
K 80.1 S (66.3) S<sub>A</sub> 111.9 I

20



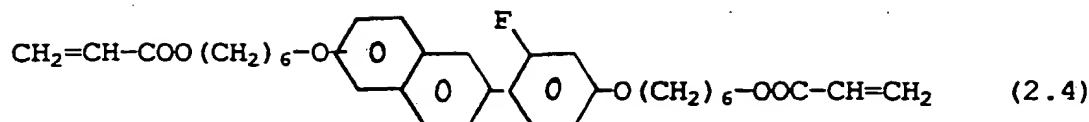
K 60.5 I

25



K 80.8 S<sub>A</sub> 113.8 I

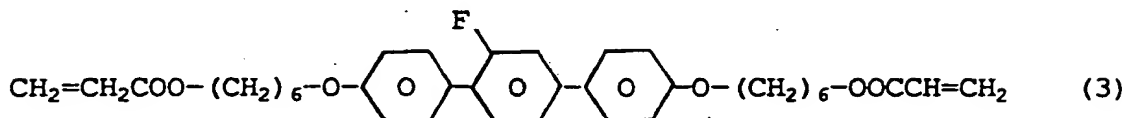
30



K 65 (S<sub>A</sub> 61.1 N 63) I

### Example 3

The reactive liquid crystalline compound (3)

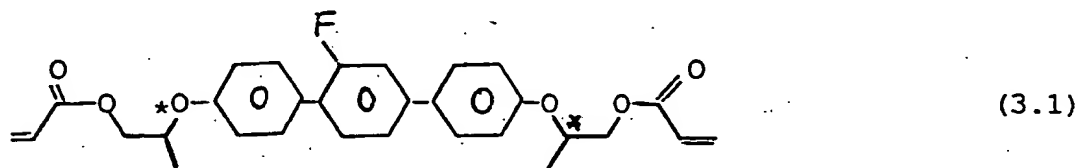


is prepared via the sequence of reaction steps shown in diagram 3 and exhibits the following phase sequence: K 70 S<sub>A</sub> 140 I.

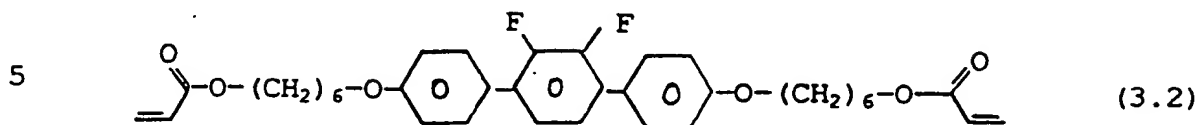
DME is dimethoxyethane.

In step 5 of diagram 3 2.2 mol of triethylamine is added dropwise to a solution of 1 mol of the hydroxyterphenyl obtained in step 4 of diagram 3, and 2.1 mol acryloyl chloride in 2 l dichloromethane. It is stirred for 4 hours at room temperature. Aqueous work-up and column chromatography gives (3).

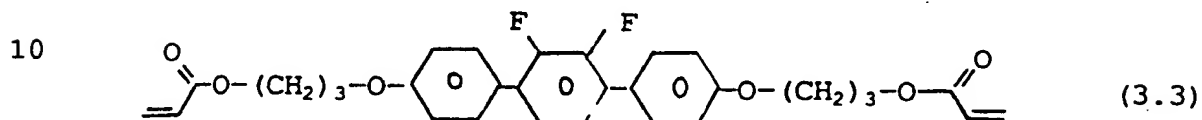
The following compounds are prepared analogously.



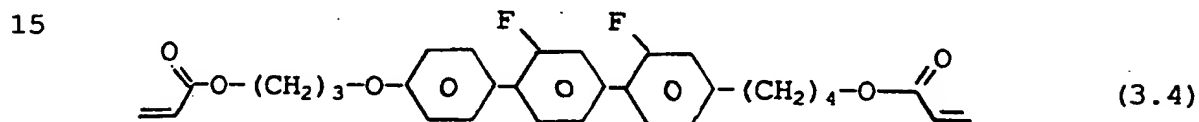
(3.1) exhibits the following phase sequence: K 82.3 I. The carbon atoms denoted by \*, are chiral; (R) (-).



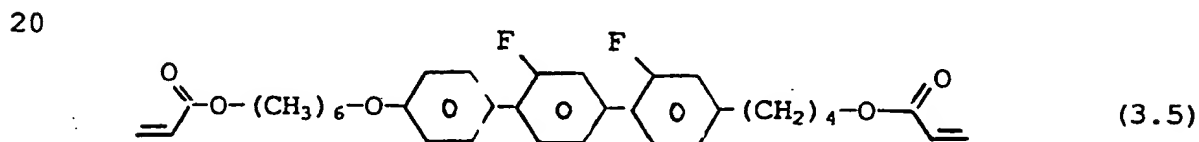
(3.2) exhibits the following phase sequence: K 76.9 S 122.7 I



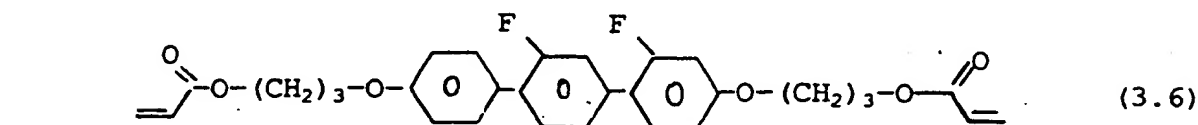
Melting point of (3.3): K 93 S.



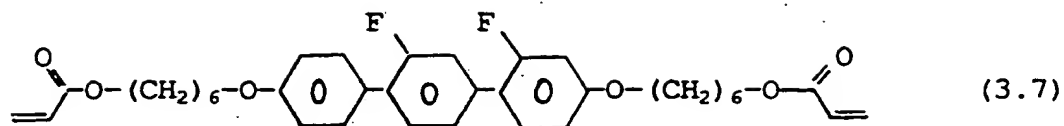
(3.4) exhibits the following phase sequence: K 62 N 81.9 I.



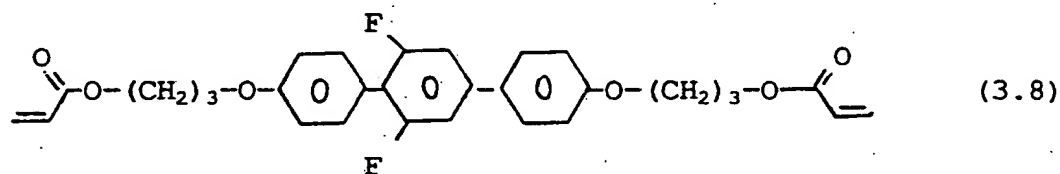
(3.5) exhibits the following phase sequence: K 36.2 S 54.6 N  
25 79.6 I.



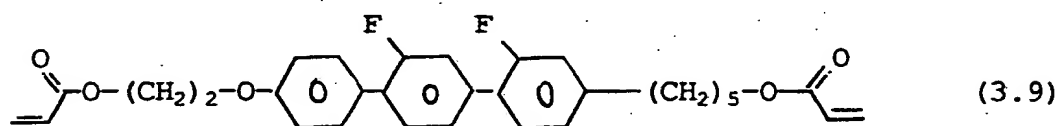
30 (3.6) exhibits the following phase sequence: K 94 N 106 I.



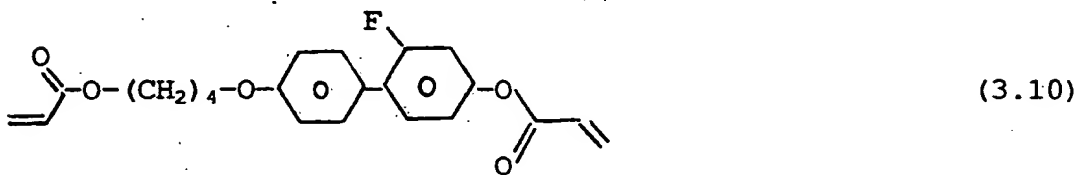
(3.7) exhibits the following phase sequence: K 75.3 S 96.9 N 104.9 I.



(3.8) exhibits the following phase sequence: K 99.3 N 102.6 I.



(3.9) exhibits the following phase sequence: K 67 I.

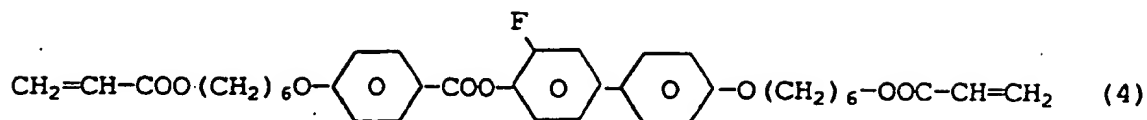


(3.10) exhibits the following phase sequence: K 45.6 I.

Example 4

The reactive liquid crystalline compound (4)

5



is prepared via the sequence of reaction steps shown in diagram 4.

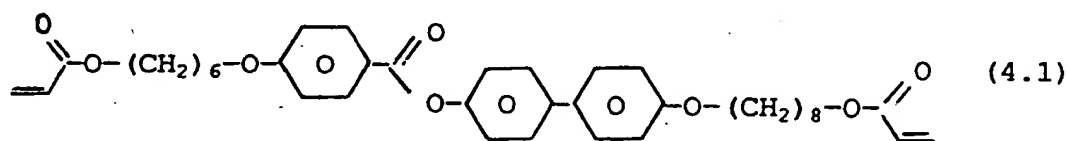
10

In step 4 of diagram 4, 2.2 mol triethylamine is added dropwise to a solution of the ester obtained in step 3 of diagram 4, and 2.1 mol acryloyl chloride in 2 l dichloromethane. The reaction mixture is stirred at room temperature for 4 hours. Aqueous work-up and column chromatography gives (4).

15

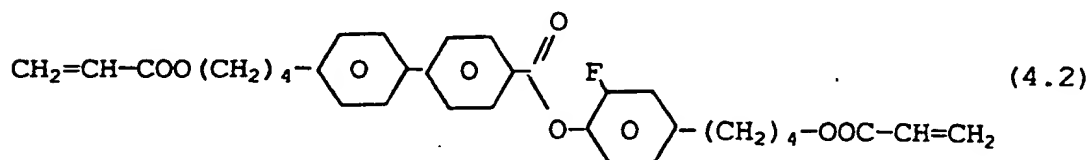
The following compounds are prepared analogously.

20



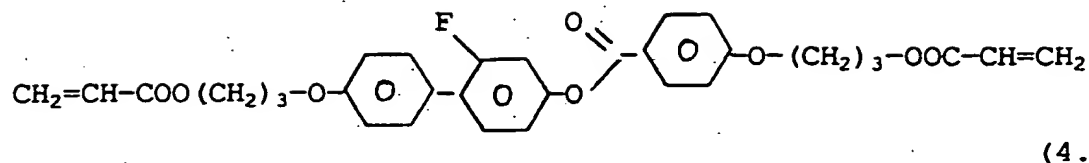
(4.1) exhibits the following phase sequence: K 87 S<sub>A</sub> 145 N 170 I.

25

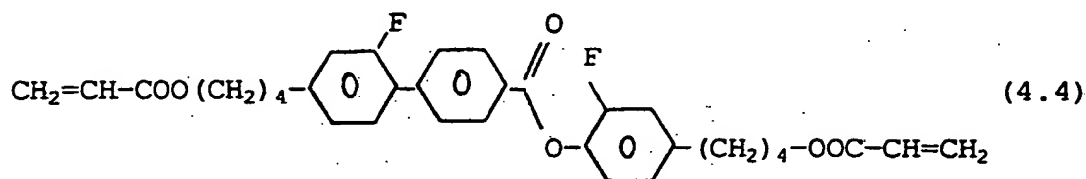


30

(4.2) exhibits the following phase sequence: K 44.4 S<sub>A</sub> 70.2 N 104.5 I.

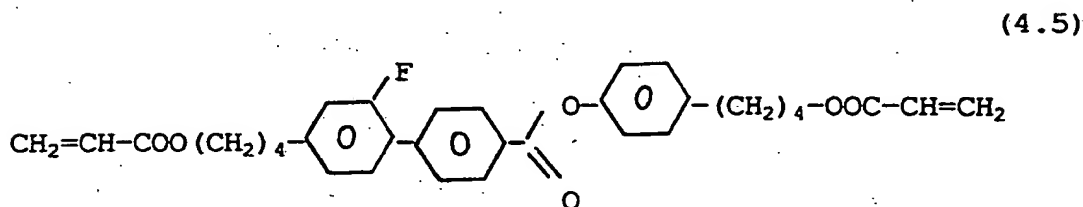


5 (4.3) exhibits the following phase sequence: K 68 N 133 I.



10

(4.4) exhibits the following phase sequence: K 45.7 N 75.4 I.



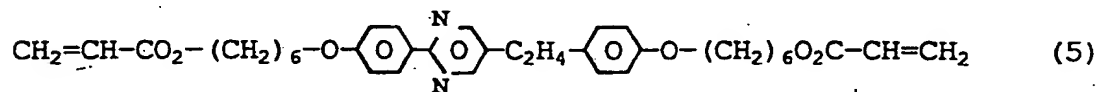
15

20 (4.5) exhibits the following phase sequence: K 49.9 N 89.7 I.

### Example 5

The reactive liquid crystalline compound (5)

25



is prepared via the sequence of reaction steps shown in diagram 5.

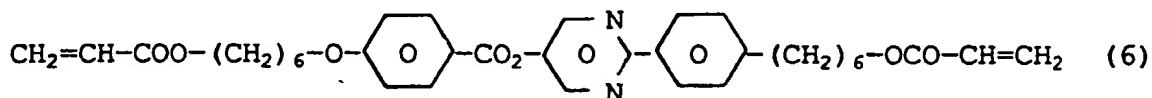
30

- 70 -

In step 4, 2.2 mol of triethylamine is added dropwise to a solution of 1 mol of the substituted pyrimidine obtained in step 3 of diagram 5, and 2.1 mol of acryloyl chloride in 2 l dichloromethane. The reaction mixture is stirred at room temperature for 4 hours. Aqueous work-up and column chromatographic gives (5).

#### Example 6

The reactive liquid crystalline compound (6)



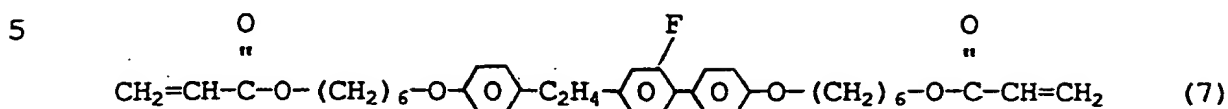
is prepared via the sequence of reaction steps shown in diagram 6.

Buli is buytyllithium and B(OMe)<sub>3</sub> is trimethylborate.

In step 4, 2.2 mol of triethylamine is added dropwise to a solution of 1 mol of the substituted pyrimidine obtained in step 3 of diagram 6, and 2.1 mol of acryloyl chloride in 2 l dichloromethane, and the reaction mixture is stirred at room temperature for 4 hours. Aqueous work-up and column chromatographic gives (6).

Example 7

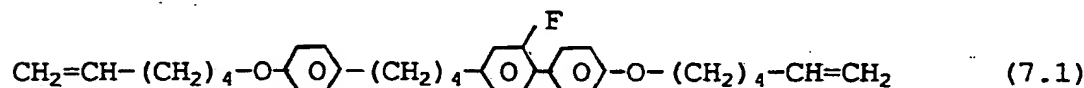
The reactive liquid crystalline compound (7)



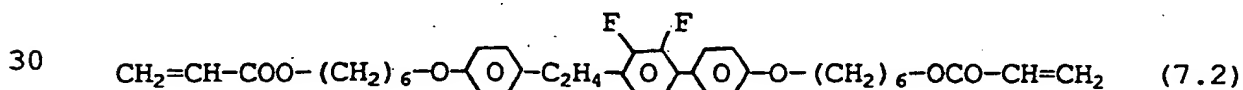
is prepared via the sequence of reaction steps shown in diagram 7, and exhibits the following phase sequence: K 39 S 58 S' 85 I (the symmetry of the smectic phases was not determined).

In step 4, 2.2 mol of triethylamine is added dropwise to a solution of 1 mol of the ethylene linked compound obtained in step 3 of diagram 4, and 2.1 mol of acryloyl chloride in 2 l dichloromethane. The reaction mixture is stirred for 4 hours at room temperature. Aqueous work-up and column chromatography gives (7).

The following compounds are prepared analogously.

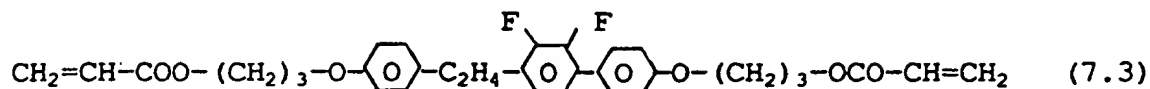


(7.1) exhibits the following phase sequence: K 58 S 80 S' 107 I (the symmetry of the smectic phases was not determined).





(7.2) exhibits the following phase sequence: K 53 S<sub>A</sub> 79.4 I.

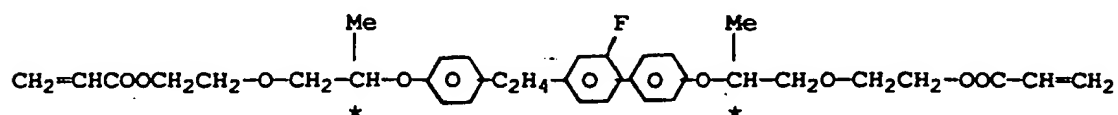


5

(7.3) exhibits the following phase sequence: K 55 S 57 N 62 I.

### Example 8

10 The optically active reactive liquid crystalline compound (8)



15

is prepared via the sequence of reaction steps shown in diagram 8.

THF is tetrahydrofuran and Br-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-THP is 2-bromo-1-(tetrahydropyranyl)-ethanol which can be prepared according to the method described in A. Hoppmann, Tetrahedron, 34 (1978), 1723.

20

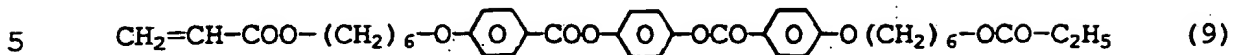
In step 5, 2.2 mol of triethylamine is added dropwise to a solution of 1 mol of the diol obtained in step 4 of diagram 8, and 2.1 mol of acryloyl chloride in 2 l dichloromethane. The reaction mixture is stirred at room temperature for 4 hours. Aqueous work-up and column chromatography gives (8).

25

30

Example 9

The reactive liquid crystalline compound (9)



is prepared via the sequence of reaction steps shown in diagram 9.

10  $\text{Et}_3\text{N}$  is  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3 \text{N}$ .

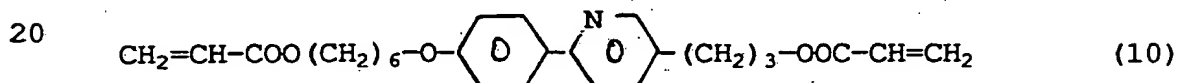
Compound (9) exhibits the following phase sequence:

K 112 N 150 I.

15

Example 10

The reactive liquid crystalline compound (10)



is prepared via the sequence of reaction steps shown in diagram 10.

25

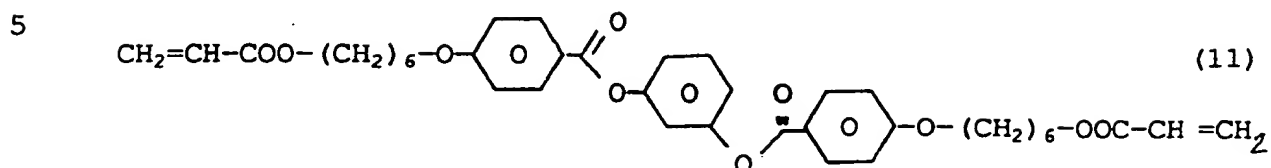
Compound (10) exhibits the following phase sequence:

K 58 (S 39) I.

30

Example 11

The reactive liquid crystalline compound (11)



10 is prepared via the sequence of reaction steps shown in diagram 11.

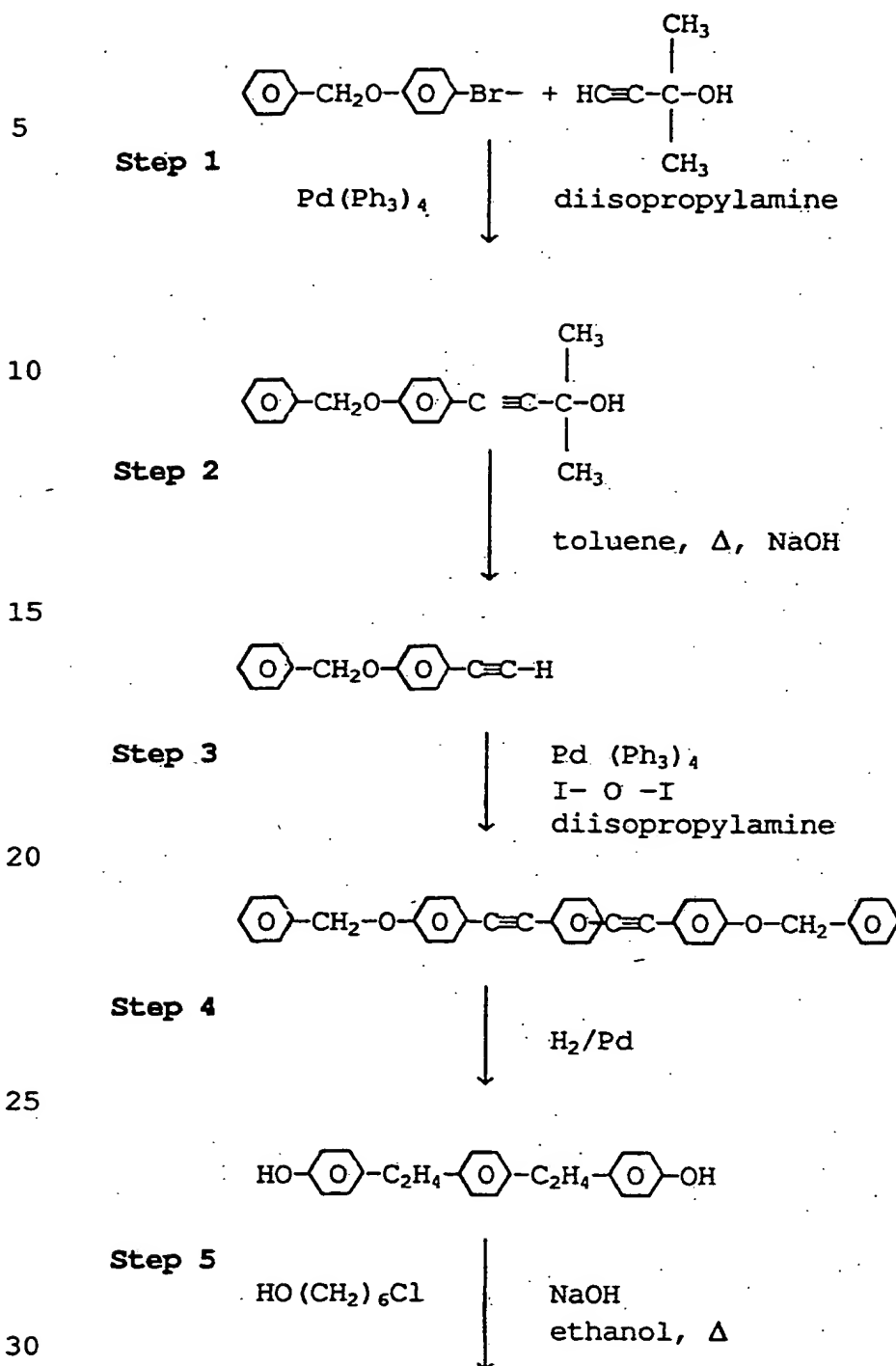
Compound (11) exhibits the following phase sequence:

15 K 48.7 I.

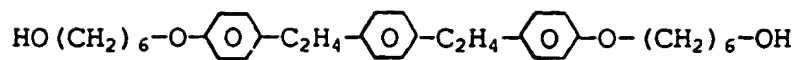
20

25

30

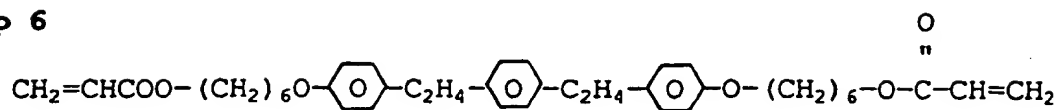
Diagram 1

- 76 -



acryloyl chloride  
triethylamine

5

**Step 6**

10

15

20

25

30

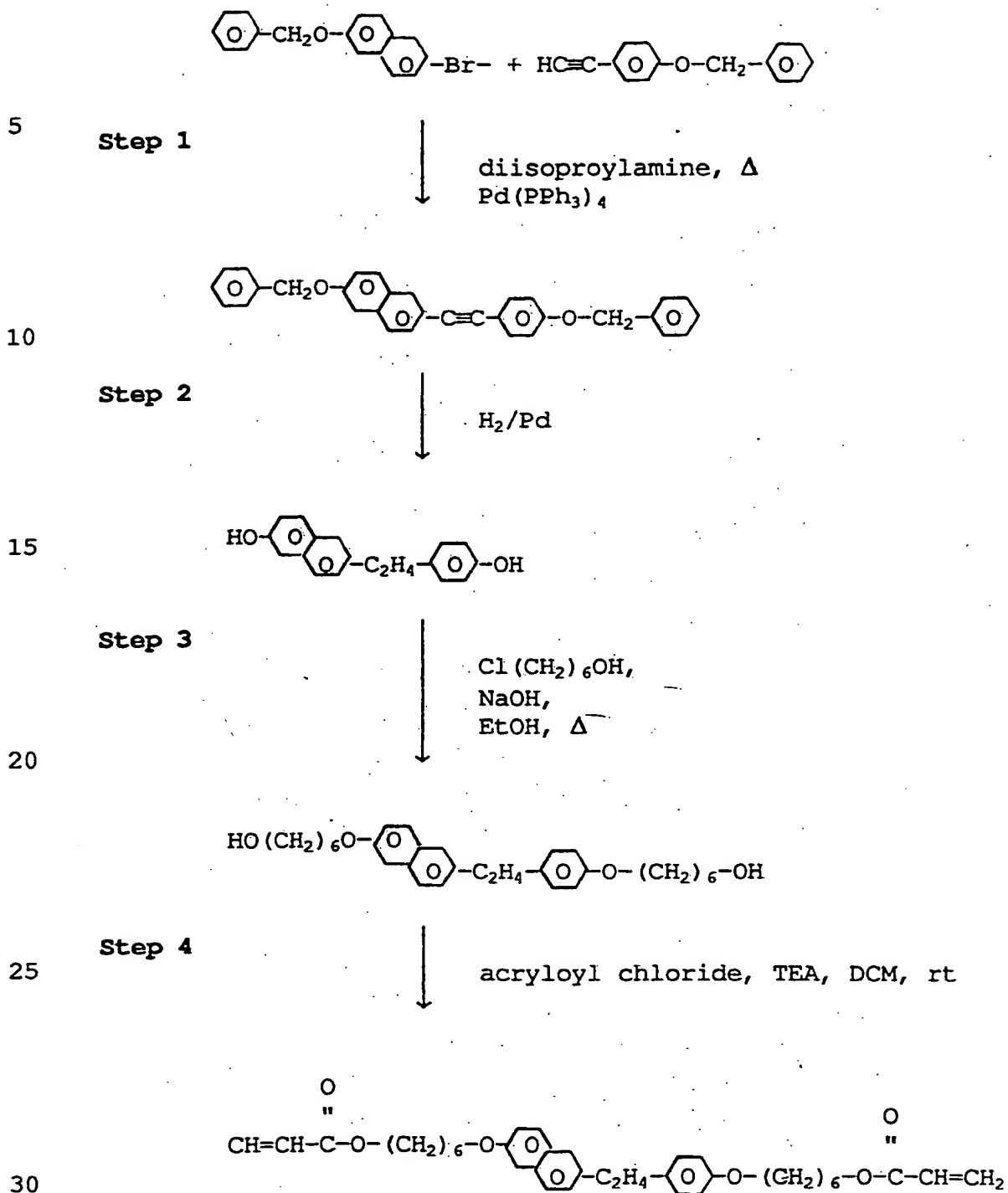
Diagram 2

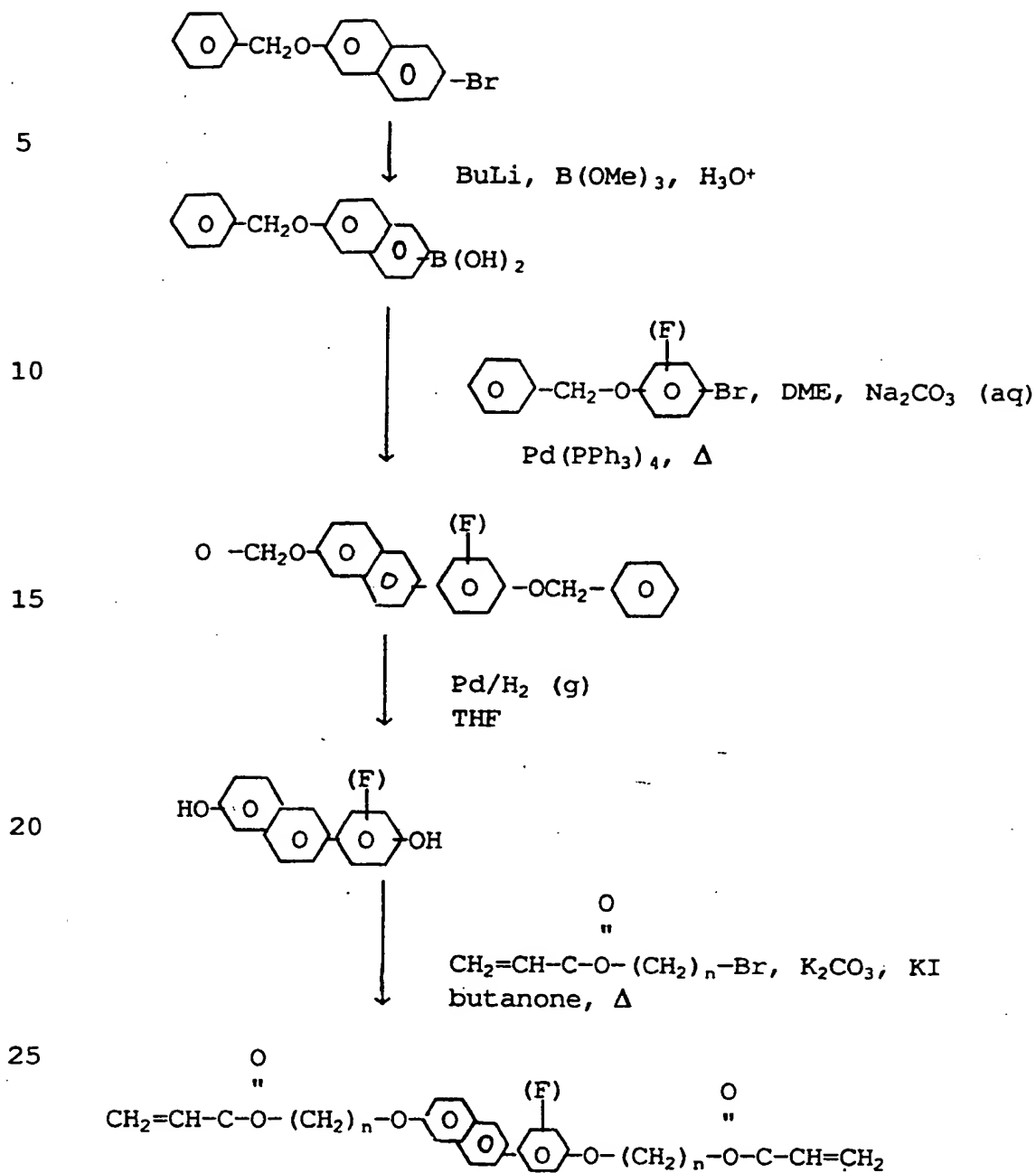
Diagram 2a

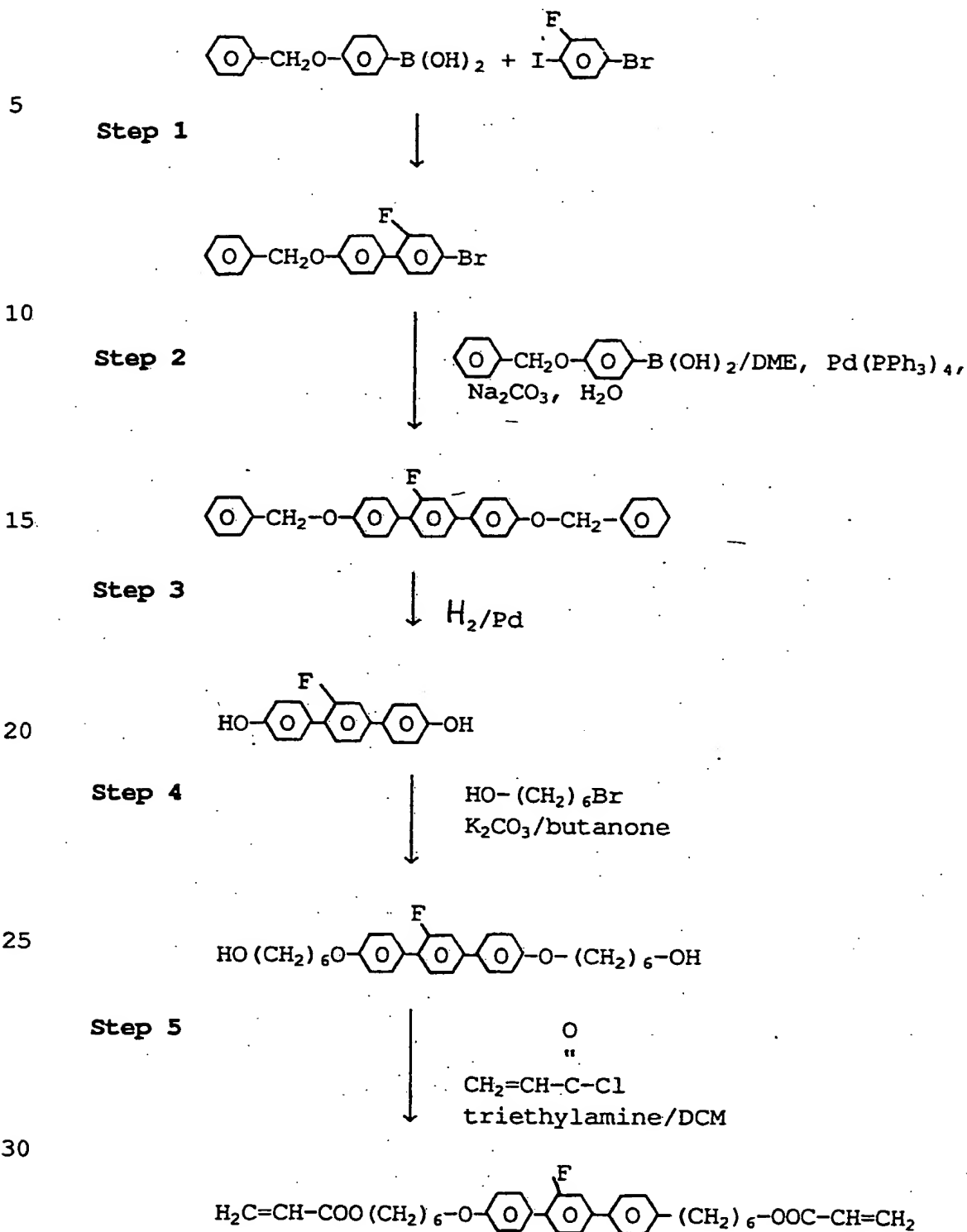
Diagram 3



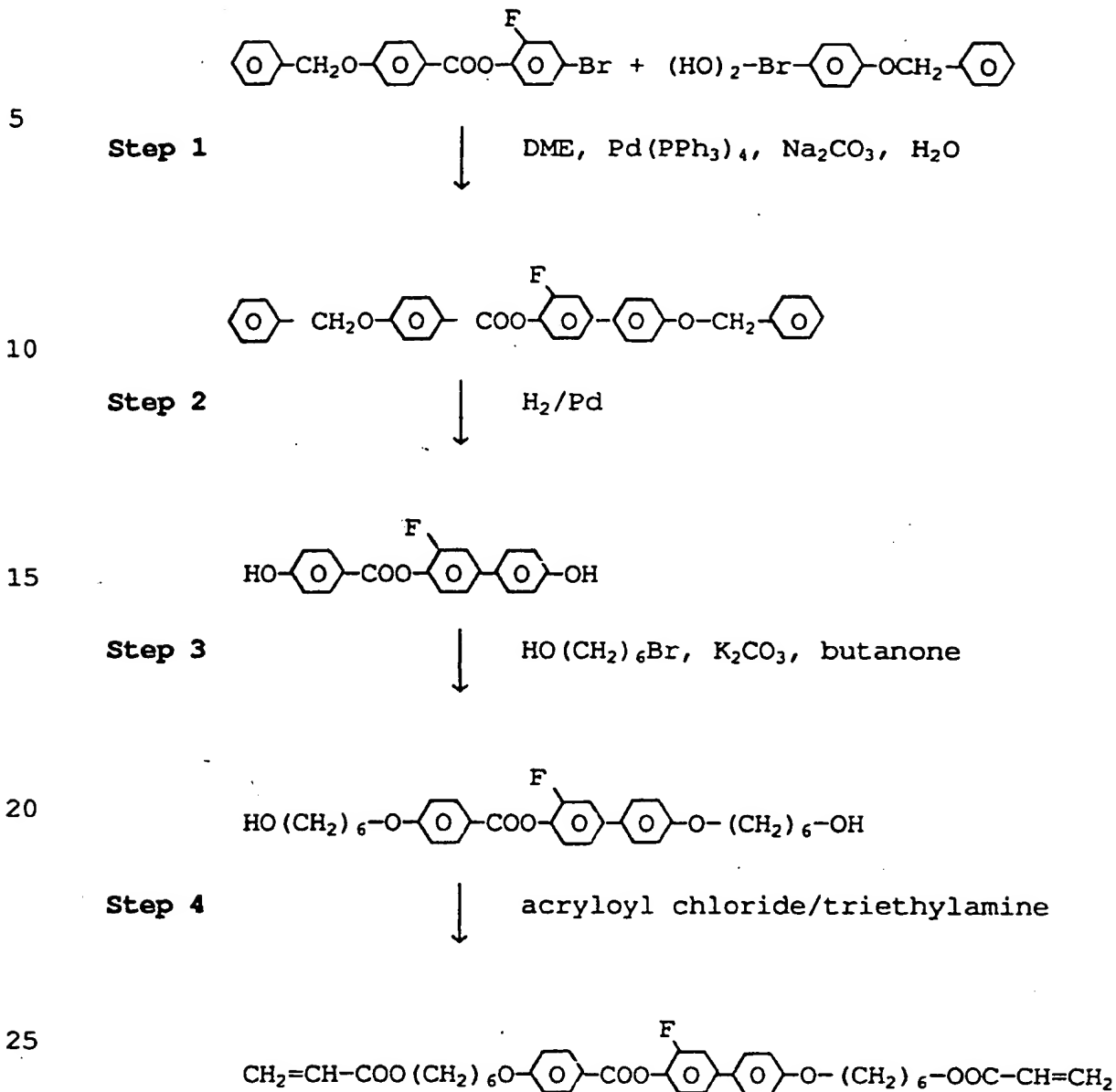
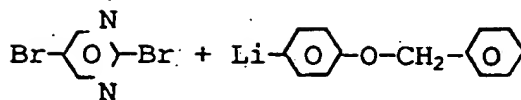
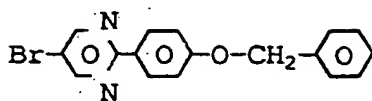
Diagram 4

Diagram 5

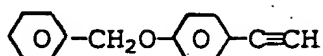
5



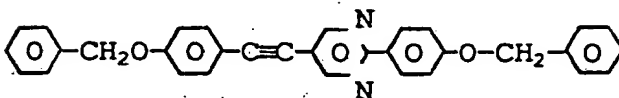
10



Step 1



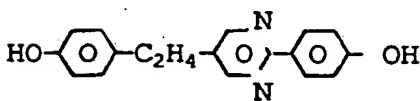
15



Step 2

 $\text{H}_2$ 

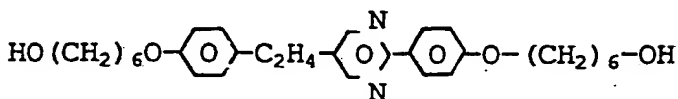
20



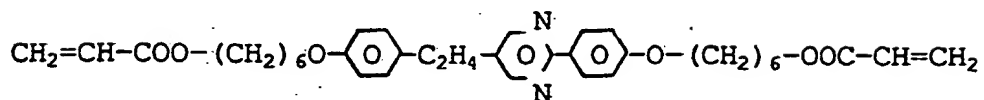
Step 3



25



Step 4



30

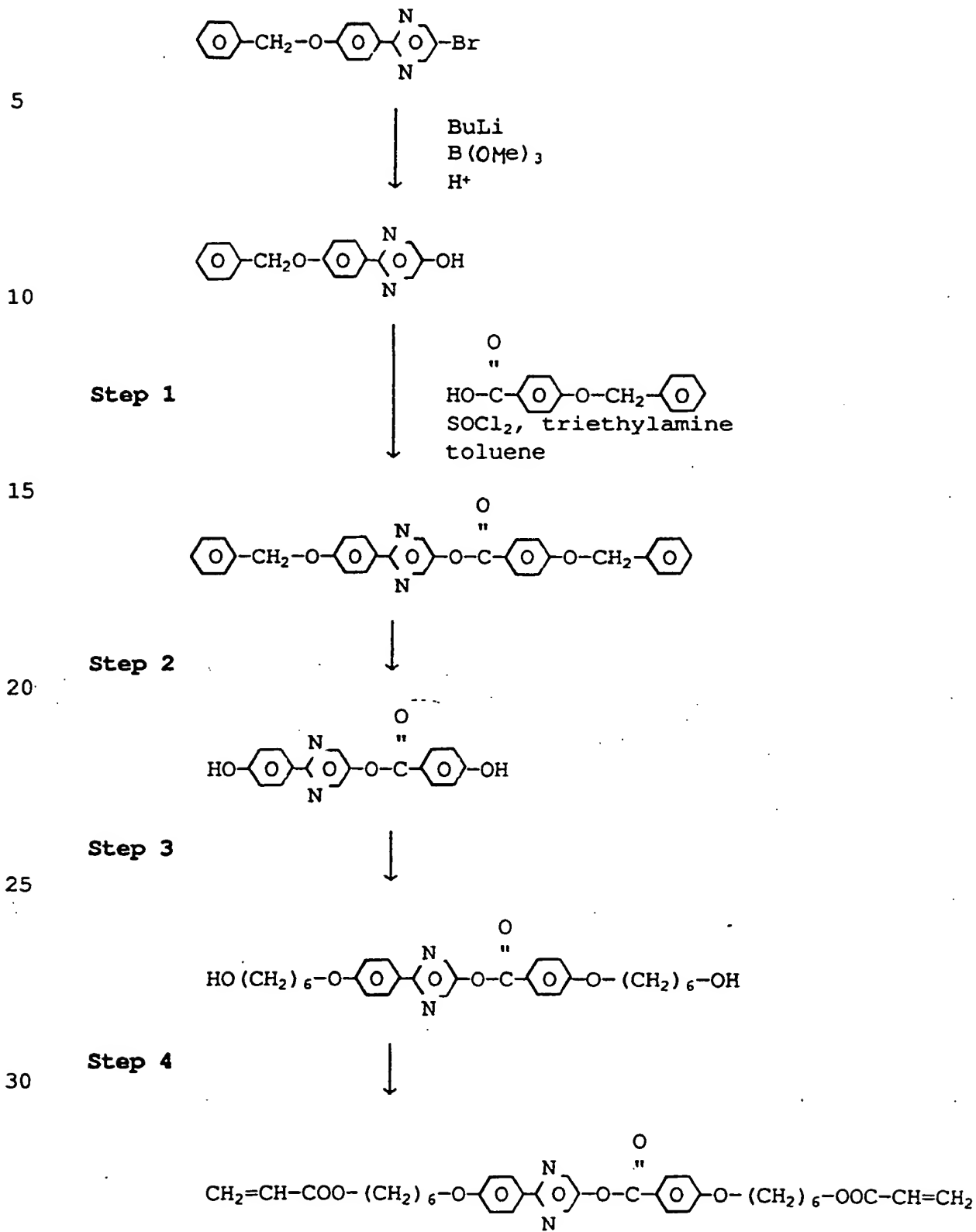
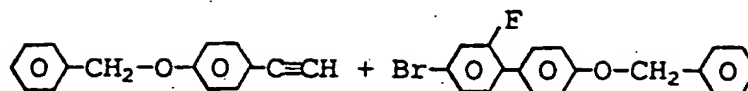
Diagram 6

Diagram 7

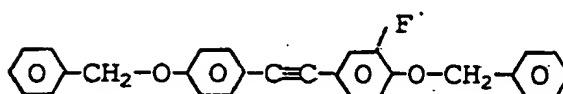
5

Step 1

Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, diisopropylamine/ $\Delta$ 

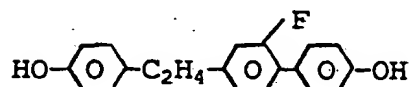
10

Step 2

H<sub>2</sub>/Pd

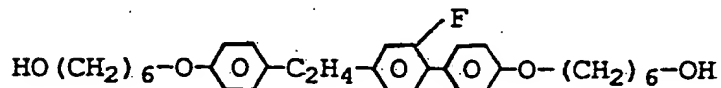
15

Step 3

HO(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-Br/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

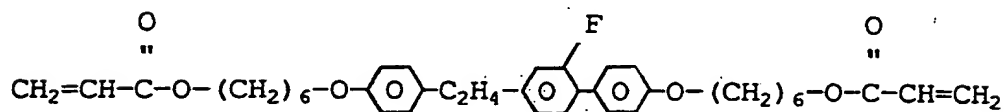
20

Step 4



acryloyl chloride/triethylamine

25



30

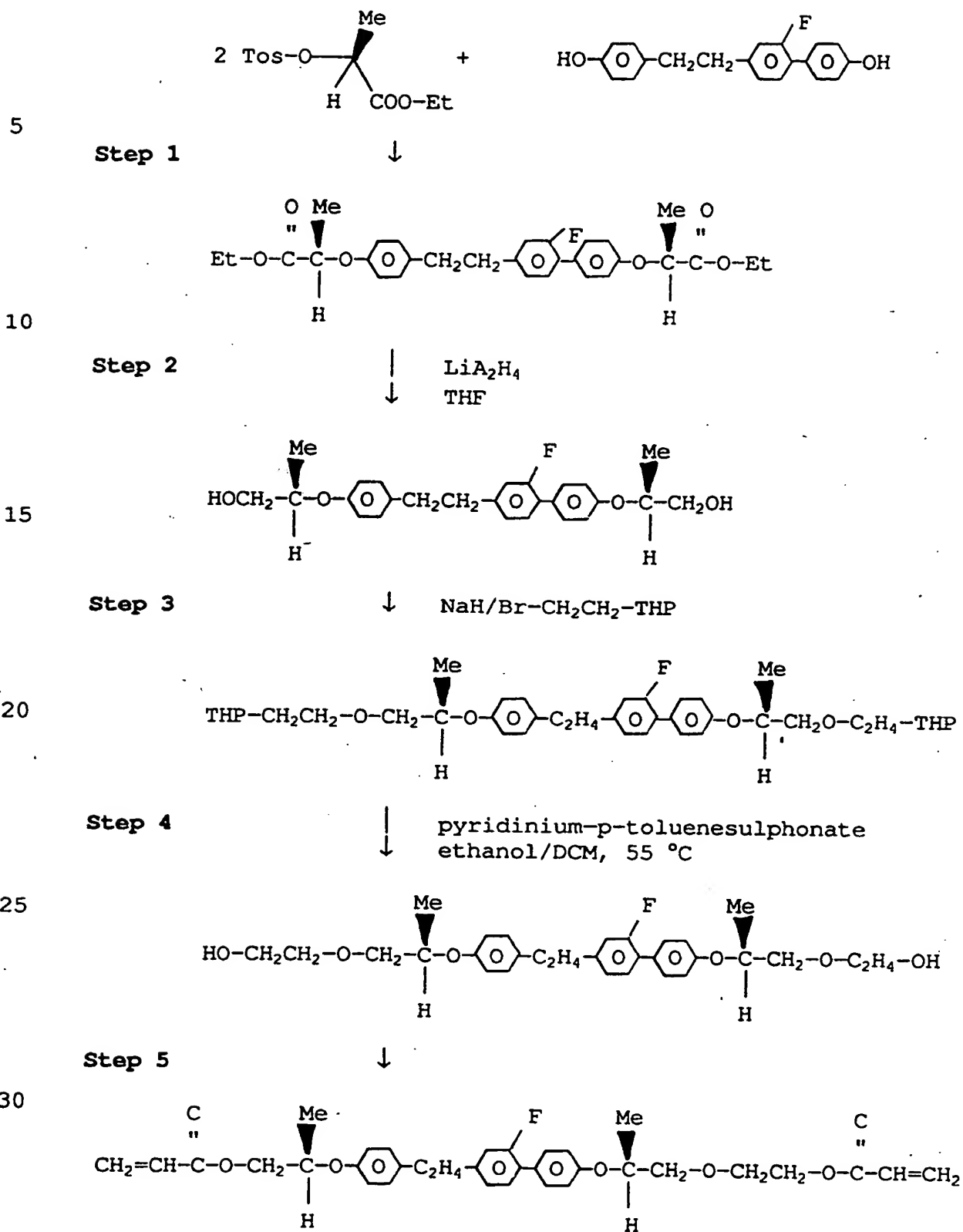
Diagram 8

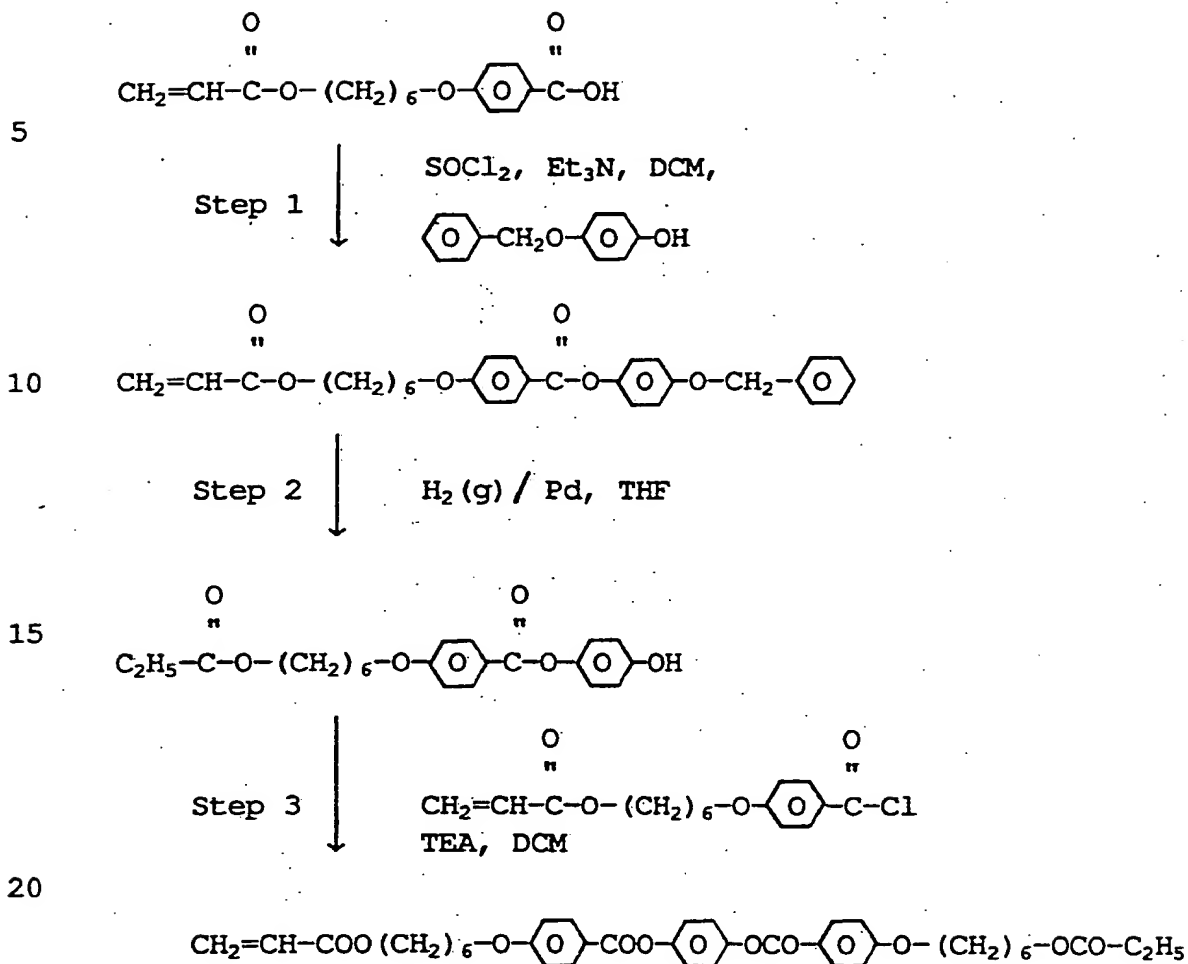
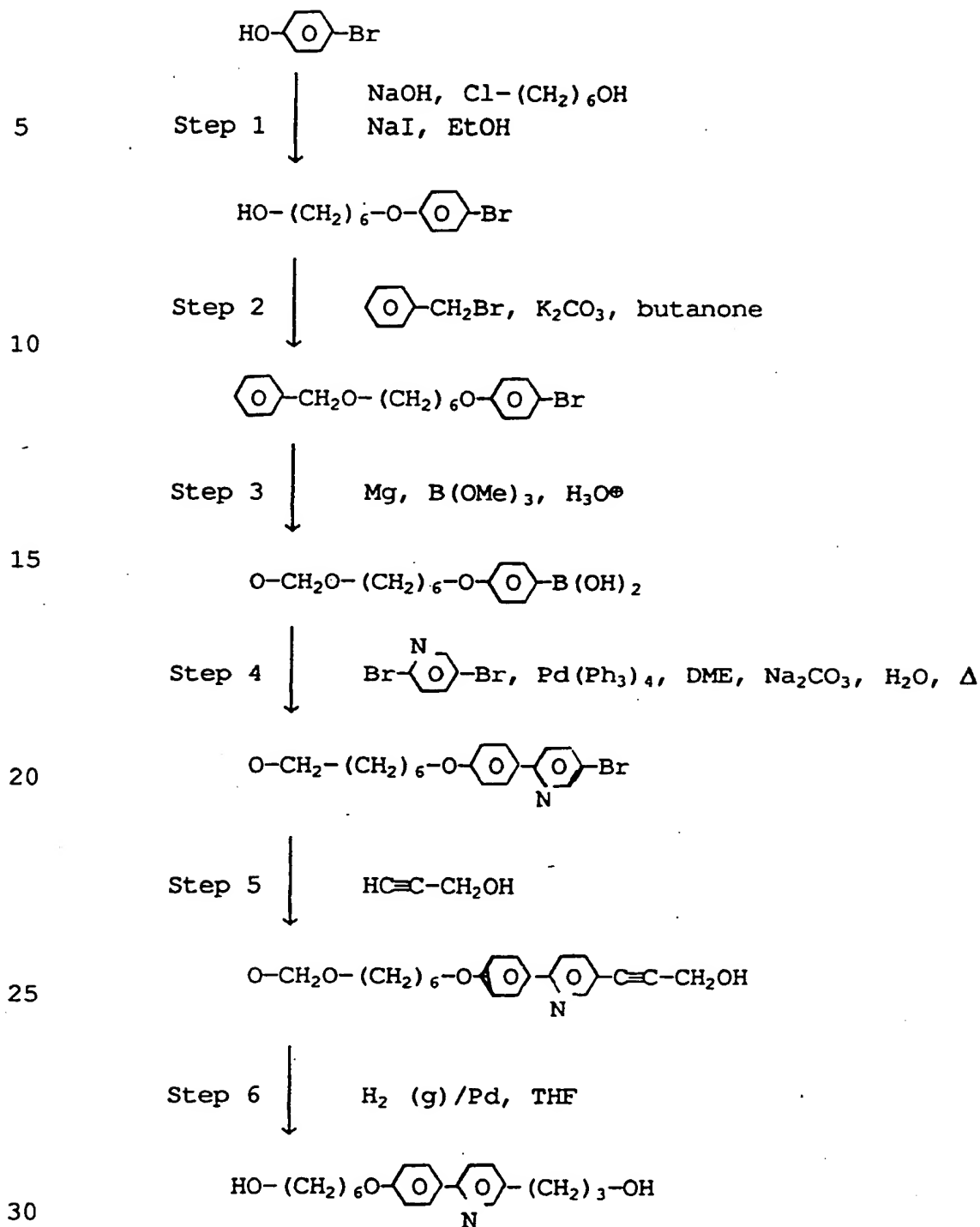
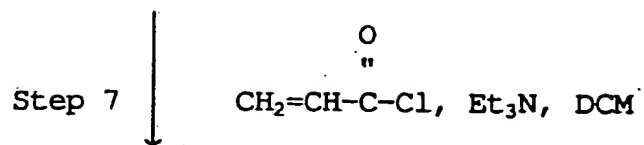
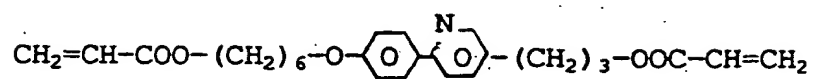
Diagram 9

Diagram 10

- 87 -



5



10

15

20

25

30



Diagram 11

CH<sub>2</sub>=CH-COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH (prepared by the method described  
 in D.J. Broer, J. Boven, G.N. Moll, G. Challa; Makromol.  
 Chem. (1982) 183 2311)

5

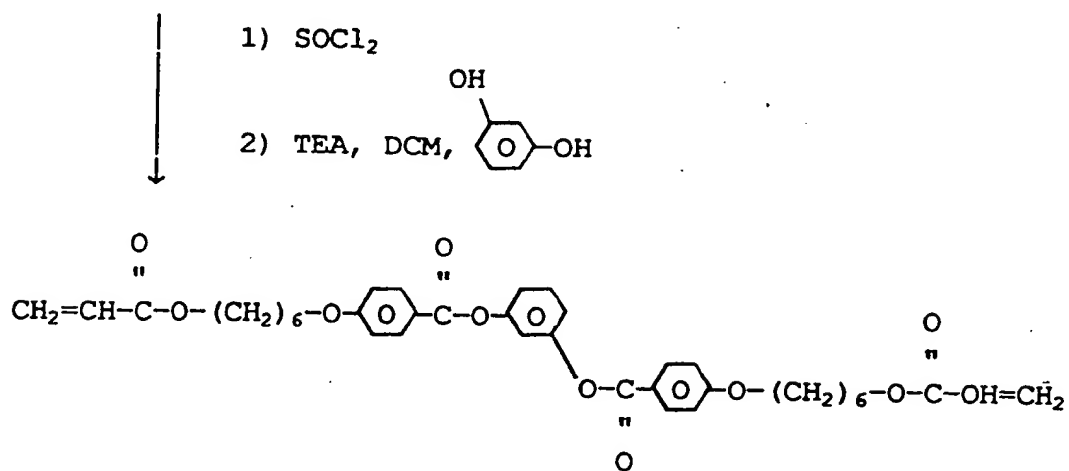
10

15

20

25

30

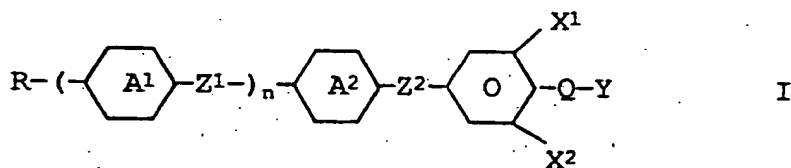


Patent claims

## 1. Electrooptical system

- 5        - which between 2 electrode layers contains a PDLC film comprising a liquid crystal mixture forming micro-droplets in an optically isotropic, transparent polymer matrix,
- 10       - in which one of the refractive indices of the liquid crystal mixture is matched to the refractive index of the polymer matrix,
- 15       - which exhibits an electrically switchable transparency essentially independent of the polarization of the incident light,
- 20       - the precursor of the PDLC film of which comprises one or more monomers, oligomers and/or prepolymers and a photoinitiator, and is cured photoradically,
- the liquid crystal mixture of which comprises one or more compounds of the formula I

25



30

in which

$\text{Z}^1$  and  $\text{Z}^2$ , independently of one another, are a single bond,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{OCO}-$  or  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ,

5         $-\text{A}^1-$  and  $-\text{A}^2-$ , independently of one another, are trans-1,4-cyclohexylene, 1,4-phenylene, 2-fluoro-1,4-phenylene, 3-fluoro-1,4-phenylene, 2,3-difluoro-1,4-phenylene or 3,5-difluoro-1,4-phenylene and one of  $-\text{A}^1-$  and  $-\text{A}^2-$  may also be pyrimidine-2,5-diyl, pyridine-2,5-diyl or trans-1,3-dioxane-2,5-diyl,

$\text{X}^1$  and  $\text{X}^2$ , independently from one another, are H or F,

10        Q is  $-\text{CF}_2$ ,  $-\text{OCF}_2$ ,  $-\text{C}_2\text{F}_4$ ,  $-\text{OC}_2\text{F}_4$  or a single bond,

Y is  $-\text{H}$ ,  $-\text{F}$ ,  $-\text{Cl}$  or  $-\text{CN}$ ,

15        n is 0, 1 or 2 and

R is alkyl having up to 13 C atoms, in which one or two non-adjacent  $\text{CH}_2$  groups can also be replaced by  $-\text{O}-$  and/or  $-\text{CH}=\text{CH}-$

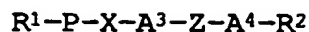
20        characterized in that the liquid crystal mixture additionally contains one or more reactive liquid crystalline compounds in order to obtain improved switching times especially at low temperatures.

25        2. Electrooptical system according to claim 1, containing at least one reactive liquid crystalline compound according to claim 2.

30        3. Electrooptical system according to claim 1 or 2, wherein the mass ratio of the reactive liquid crystalline compound or compounds amounts to 0.01-5 % wt. with respect to the mass of the liquid crystalline mixture.

4. Actively addressed electrooptical system according to claims 1-3, wherein the liquid crystal mixture is being based on SFM compounds according to claim 1.
- 5 5. Electrooptical system according to claims 1-3, wherein the liquid crystal mixture is being based on carbonitriles with the provision that the liquid crystal mixture contains at least 6 compounds and/or that the ratio of 3- and 4-ring compounds to 2-ring compounds is not less than 0.18.
- 10 6. Precursor of a PDLC film comprising
- 15 a) a photoradically curable precursor of the PDLC film
- b) a liquid crystalline mixture comprising one or more compounds of formula I, and
- 20 c) one or more reactive liquid crystalline compounds.
- 25 7. Process for preparing an electrooptical system according to the invention, characterized in that the precursor of claim 5 which is optionally being heated to form a clear solution, is capillary filled between 2 substrates being provided with electrode layers, with subsequent irradiation with light of suitable wavelength in order to cure the precursor, or that the precursor is coated onto a substrate optionally provided with an electrode layer with subsequent curing, and that another substrate provided with an electrode is attached to the cured film or
- 30 that the cured film is removed from the substrate and being arranged between other substrates being provided with electrodes.

8. Reactive liquid crystal compound of the formula III



III

5 wherein

10  $R^1$  is  $CH_2=CW-COO-$ ,  $HWC-\overset{O}{\underset{||}{C}}-$ ,  $HWN-$ ,  $CH_2=CH-$  or  
 $HS-CH_2-(CH_2)_m-COO-$  with W being H, Cl or alkyl  
 with 1-5 C atoms and m being 1-7

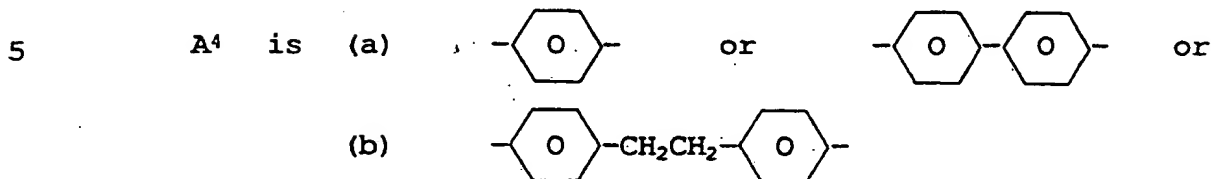
15  $P$  is alkylene with up to 12 C atoms, it being also  
 possible for one or more non adjacent  $CH_2$  groups  
 to be replaced by  $-O-$ ,

$X$  is  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-COO-$ ,  $-OCO-$  or a single bond,

20  $R^2$  is an alkyl radical with up to 15 C atoms which is  
 unsubstituted, mono- or polysubstituted by halo-  
 gen, it being also possible for one or more  $CH_2$   
 groups in these radicals to be replaced, in each  
 case independently of one another, by  $-O-$ ,  $-S-$ ,  
 $-CO-$ ,  $-OCO-$ ,  $-CO-O-$  or  $-O-CO-O-$  in such a manner  
 25 that oxygen atoms are not linked directly to one  
 another,  $-CN$ ,  $-Cl$  or  $-F$ , or alternatively  $R^2$  has  
 one of the meanings given for  $R^1-Q-X-$ ,

30

A<sup>3</sup> is a 1,4-phenylene or a naphthalene-2,6-diyl radical which both can be unsubstituted or substituted with 1 to 4 halogen atoms,



10      it being possible for the 1,4-phenylene groups in radicals (a) and (b) to be substituted by CN or halogen and one of the 1,4-phenylene groups in (a) and (b) can also be replaced by a 1,4-phenylene radical in which one or two CH groups are replaced by N,

15

and

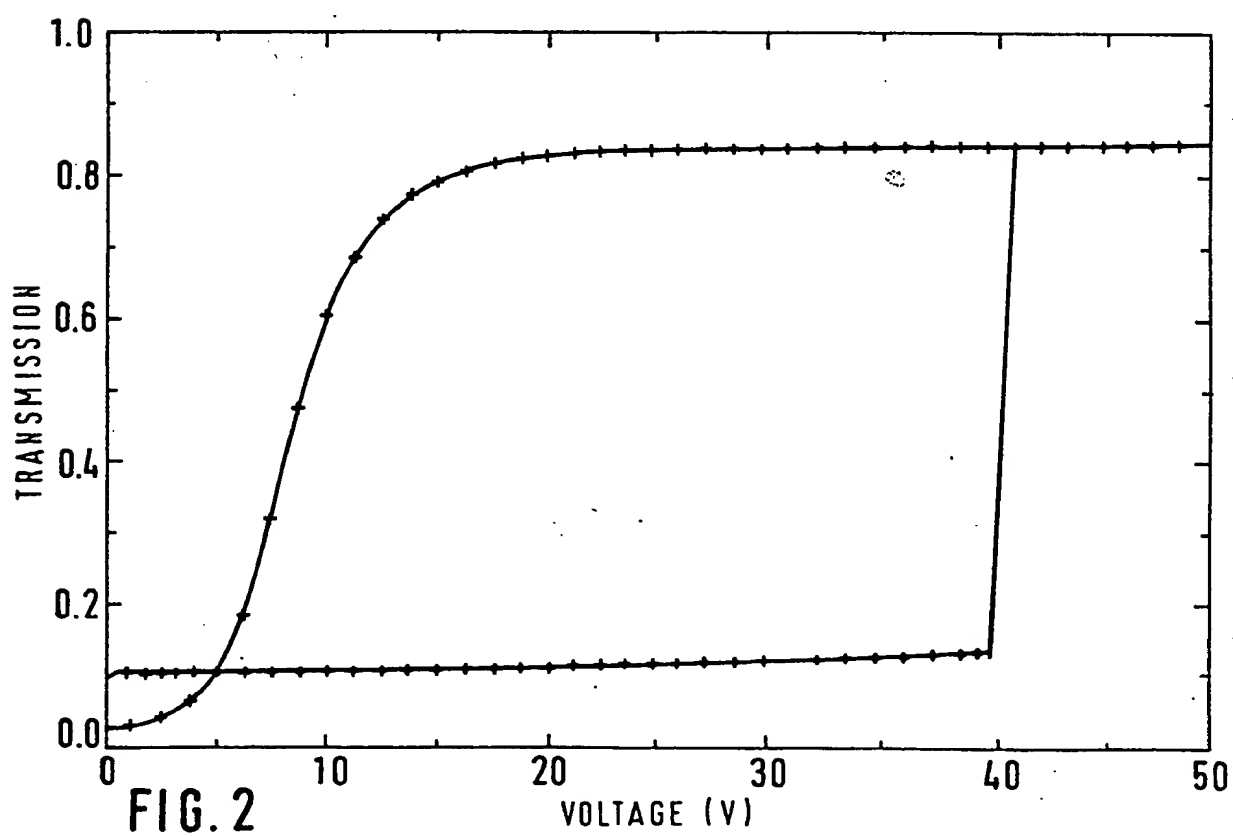
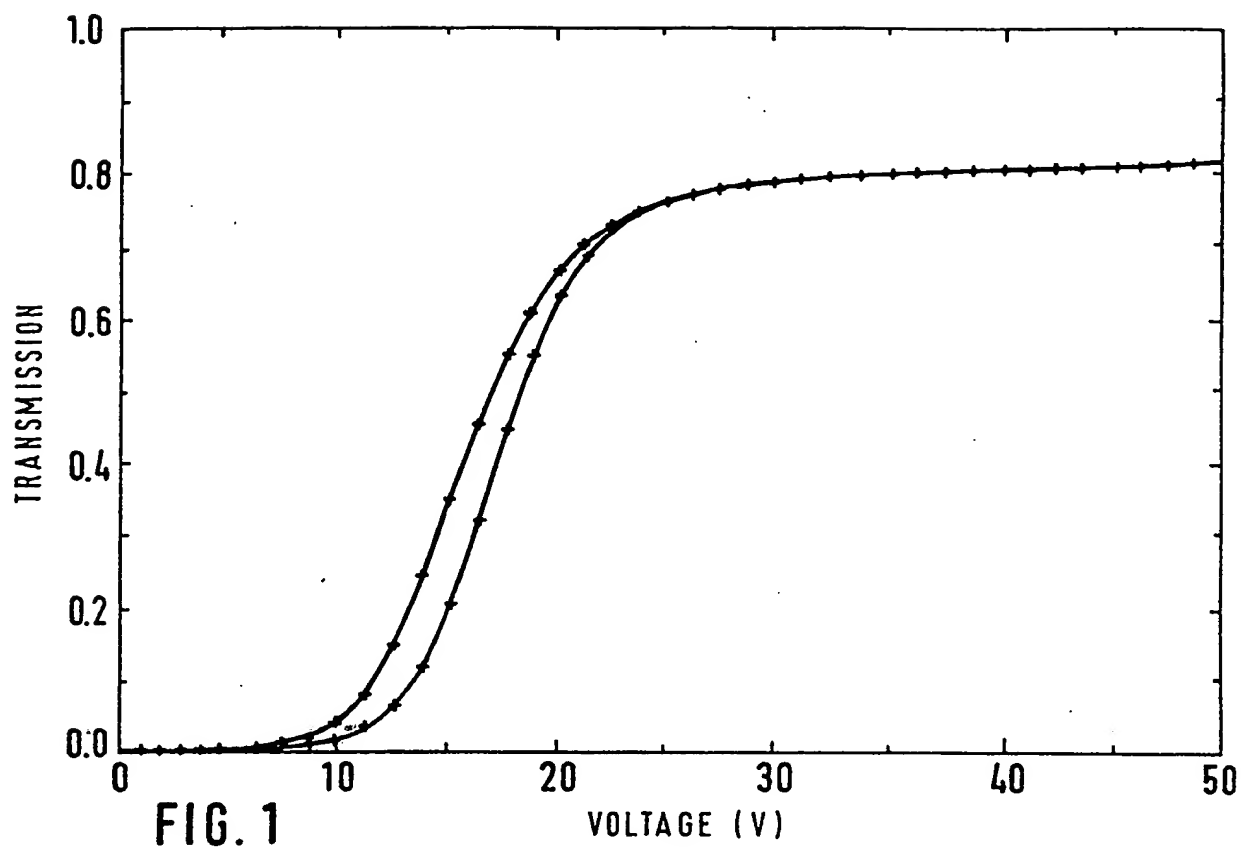
Z is -CO-O-, -O-CO-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- or a single bond.

20

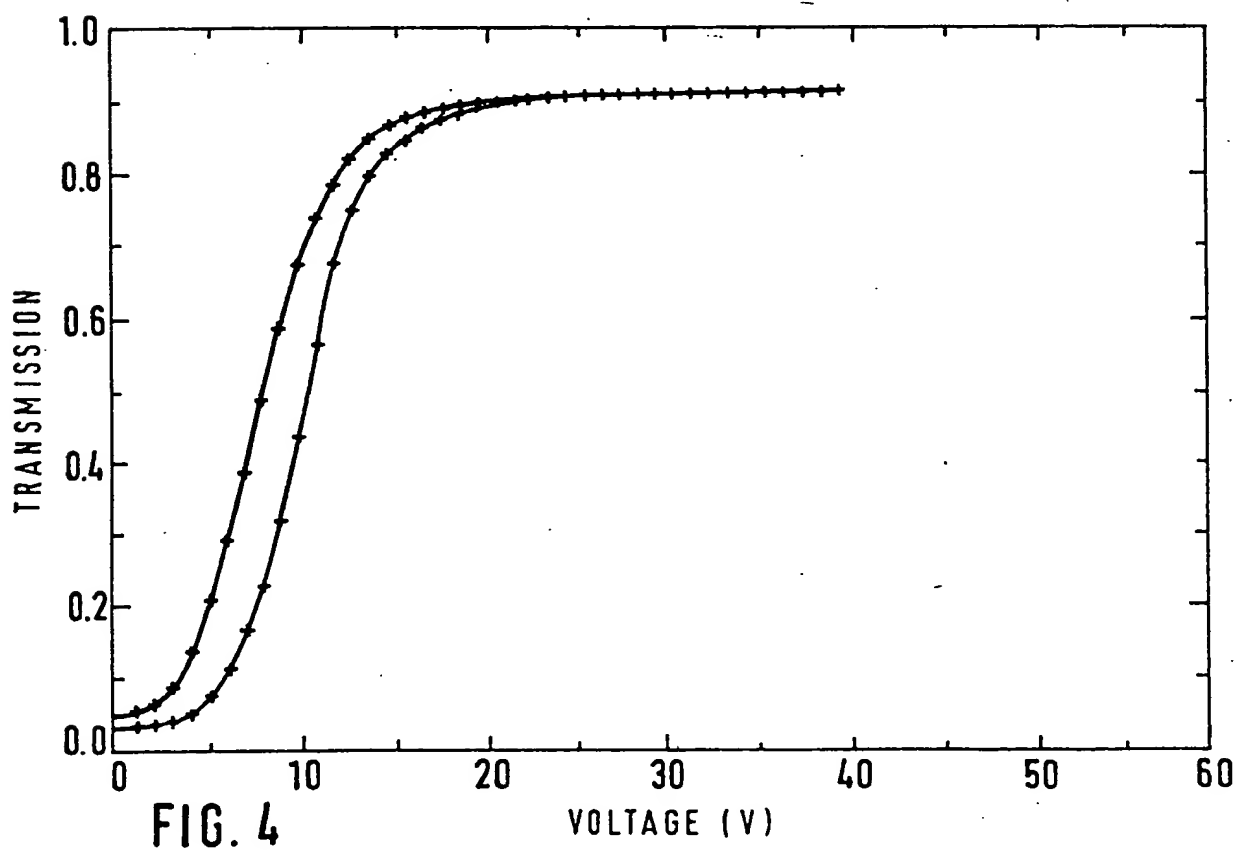
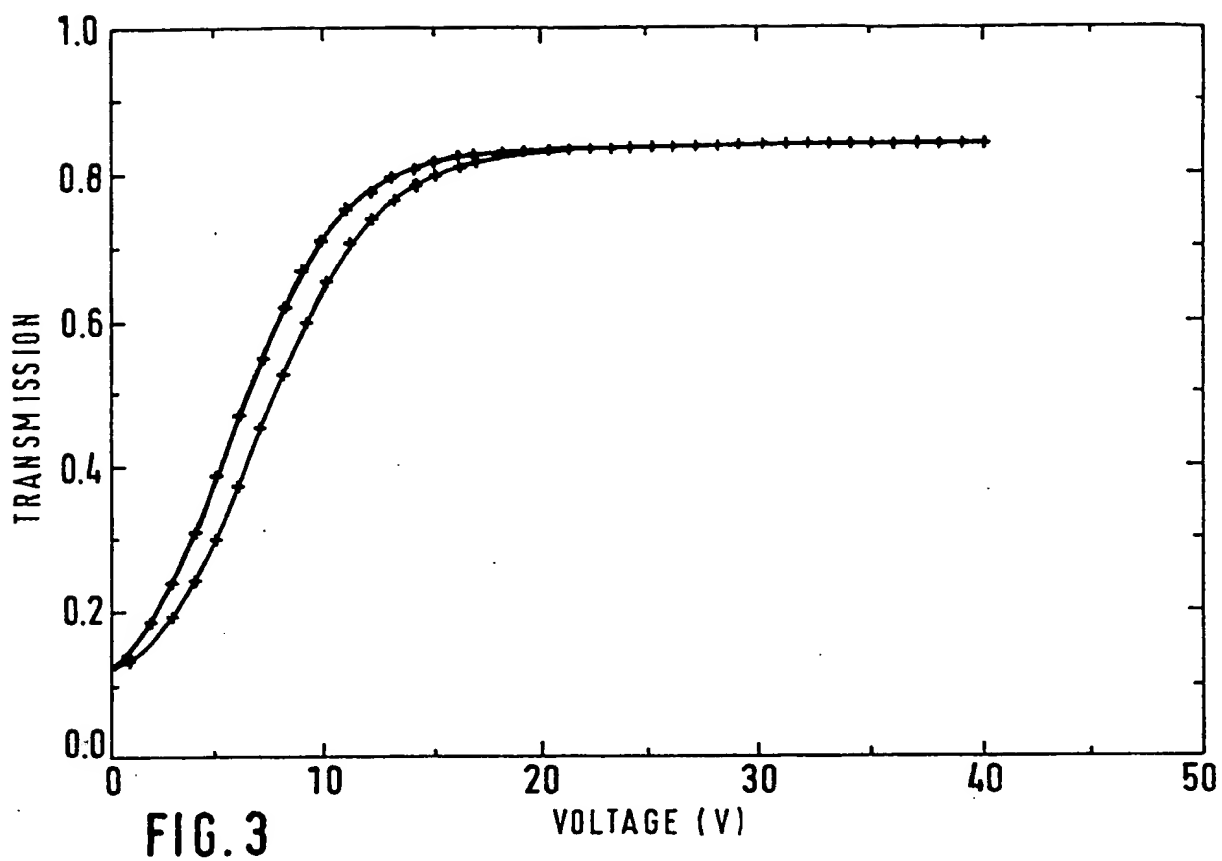
25

30

1/3

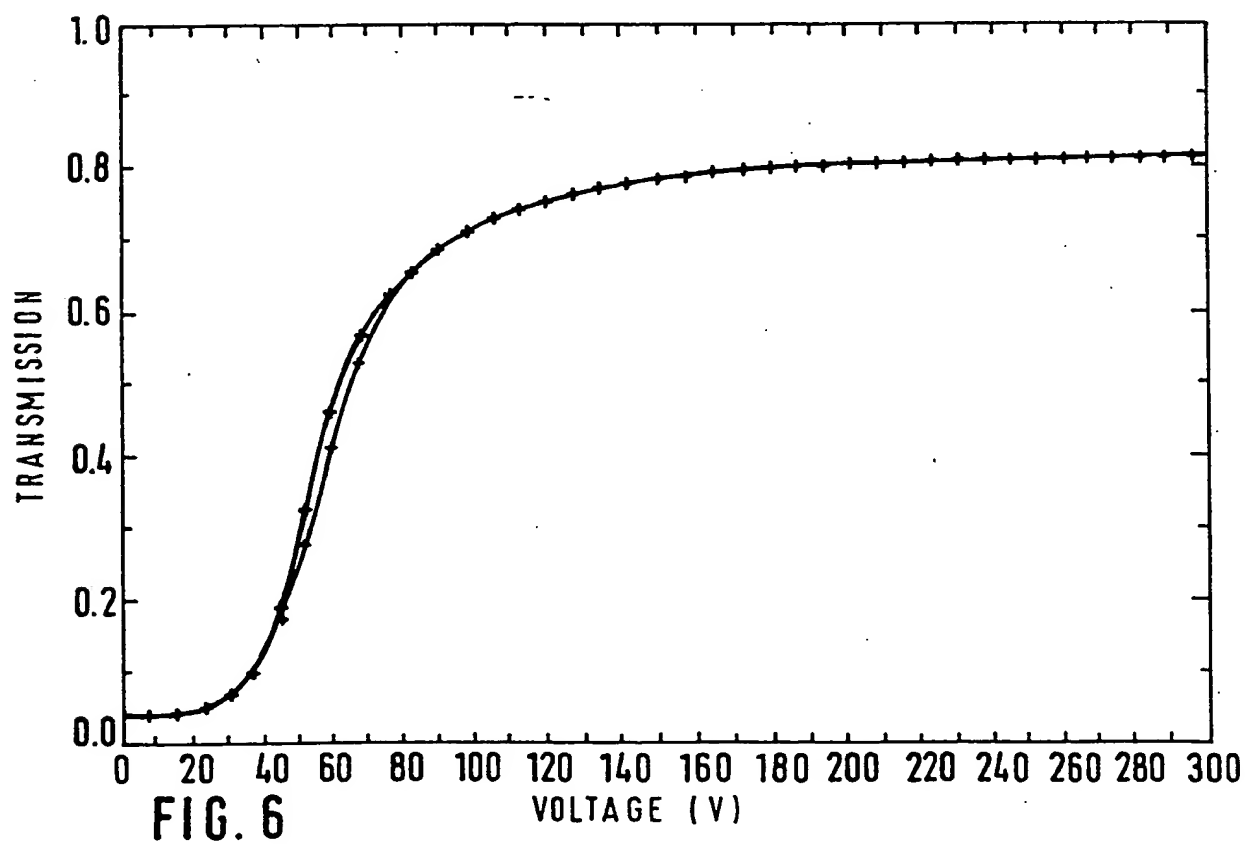
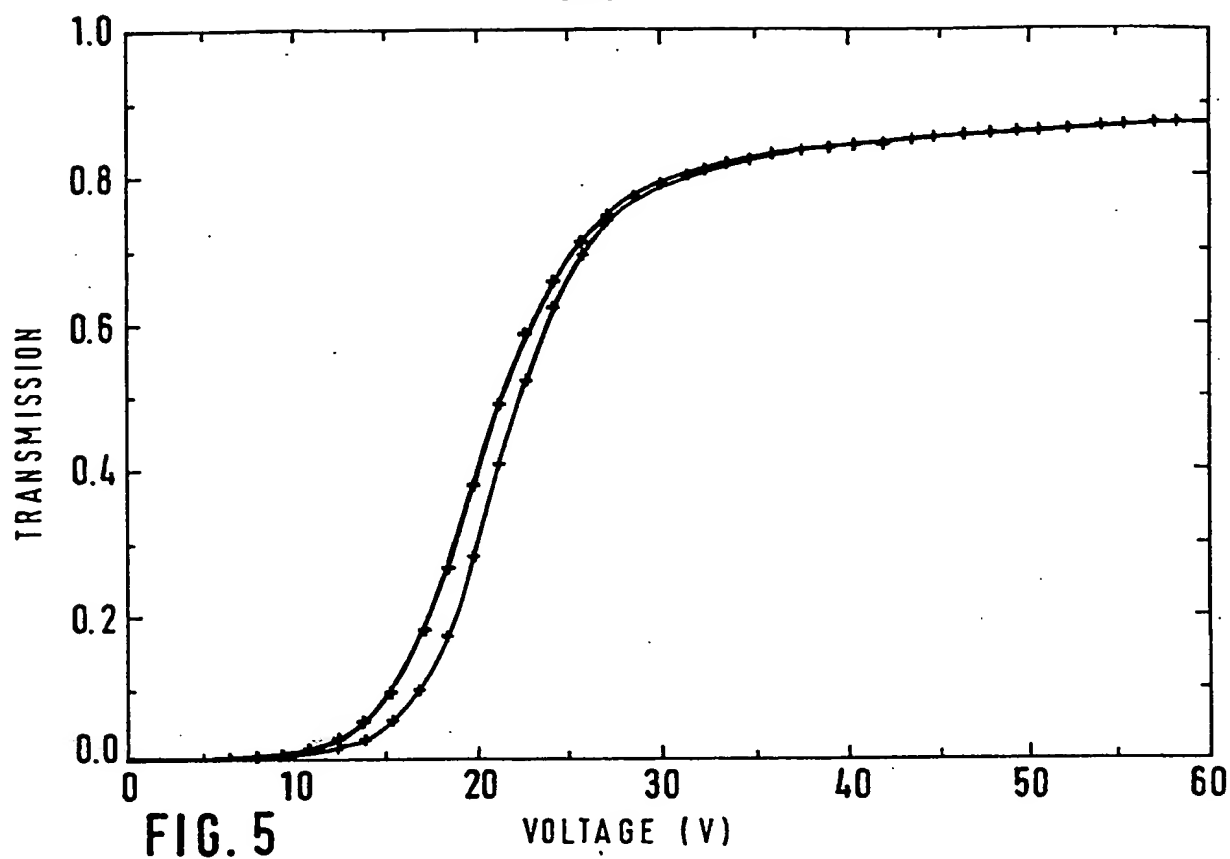


2/3





3/3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 93/00989

**I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER** (If several classification symbols apply, indicate all)<sup>6</sup>

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl. 5 C09K19/54; G02F1/1333; C09K19/38; C09K19/32  
 C09K19/20; C09K19/14; C09K19/12; C09K19/34

**II. FIELDS SEARCHED**Minimum Documentation Searched<sup>7</sup>

Classification System

Classification Symbols

Int.Cl. 5 C09K ; G02F

Documentation Searched other than Minimum Documentation  
 to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched<sup>8</sup>

**III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT<sup>9</sup>**

Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X,P	EP,A,0 484 972 (CANON K.K.) 13 May 1992 see page 4, line 5 - line 9 see page 5, line 35 - page 10, line 48 see page 19 - page 24 see page 25, line 30 - page 31, line 44 see page 33, line 52 - page 34, line 25 ---	1-3, 6-8
Y	WO,A,9 105 029 (MERCK) 18 April 1991 see page 1, line 1 - page 2, line 21 see example 1 see claims 1,7-14 ---	1,4-7
P,Y	DE,A,4 104 183 (MERCK) 30 July 1992 see page 3, line 22 - page 4, line 23 see page 15, line 40 - page 16, line 21 ---	1,4-7
	-/--	

<sup>9</sup> Special categories of cited documents :<sup>10</sup>

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

**IV. CERTIFICATION**

Date of the Actual Completion of the International Search

30 JUNE 1993

Date of Mailing of this International Search Report

05.08.93

International Searching Authority

EUROPEAN PATENT OFFICE

Signature of Authorized Officer

BOULON A.F.J.

## III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claims No.
P,Y	EP,A,0 506 176 (N.V.PHILIPS GLOEILAMPENFABRIK) 30 September 1992	1-3,5-7
P,X	see column 1, line 37 - column 2, line 19 see column 2, line 52 - column 3, line 28 see figures 1,2; examples 1-4 ---	8
Y,P	EP,A,0 488 116 (SEIKO EPSON) 3 June 1992 see page 3, line 41 - page 5, line 2 ---	1-3,6,7
Y	LIQUID CRYSTALS vol. 10, no. 6, December 1991, LONDON pages 835 - 847 R.A.M.HIKMET 'DIELECTRIC RELAXATION OF LIQUID CRYSTAL MOLECULES IN ANISOTROPIC CONFINMENTS'	1,2,5
X	see page 835 - page 836 see page 841 - page 847 -----	8

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9300989  
SA 73638

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

30/06/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0484972	13-05-92	JP-A- 5005905	14-01-93
WO-A-9105029	18-04-91	DE-A- 3936307	02-05-91
		DE-A- 4000471	11-07-91
		DE-A- 4000723	18-07-91
		DE-A- 4001023	18-07-91
		DE-A- 4001539	25-07-91
		DE-A- 4001540	25-07-91
		DE-A- 4001541	25-07-91
		DE-A- 4001683	25-07-91
		DE-A- 4001843	25-07-91
		DE-A- 4002146	01-08-91
		DE-A- 4005236	22-08-91
		CA-A- 2042603	03-04-91
		EP-A- 0452460	23-10-91
		JP-T- 4502781	21-05-92
		DE-A- 4034590	02-05-91
		DE-A- 4038767	13-06-91
		DE-A- 4100237	11-07-91
		CN-A- 1051926	05-06-91
		GB-A- 2236759	17-04-91
DE-A-4104183	30-07-92	JP-A- 4337385	25-11-92
EP-A-0506176	30-09-92	JP-A- 5072416	26-03-93
		US-A- 5204763	20-04-93
EP-A-0488116	03-06-92	JP-A- 5119302	18-05-93